PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XVII LIPIEC 1933 VII

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Rozpuszczalnośc niektórych metali i stopów technicznych w roztworach chlorku cynkowego

Solubilité des certains métaux et alliages techniques dans les solutions de chlorure de zinc

W. KUCZYŃSKI i M. H. WEISS

Nadeszło 21 lutego 1933

W pracy niniejszej zostały przeprowadzone badania korozji względem zakwaszonych roztworów chlorku cynkowego na następujących materjałach:

1) Ołów techniczny — blacha; 2) miedź techniczna — blacha; 3) trzy specjalne stale austenitowe Kruppa: V2AW+, V2AE i V4AW+; 4) Avesta blacha.

Przebieg doświadczeń był następujący: z wymienionych wyżej materjałów, zostały wycięte płytki, których powierzchnia geometryczna wynosiła od ca. 9 do ca. 15 cm^2. Próbki po wyrównaniu i oczyszczeniu od powierzchniowego nalotu i dokładnem wymierzeniu powierzchni przemywano w alkoholu i eterze. Następnie każdą próbkę ważono na wadze analitycznej i wrzucano do erlenmeyerki, w której znajdował się już przygotowany odpowiedni roztwór chlorku cynkowego, zawsze w objętości 300 cm^3. Erlenmeyerka zawierała na dnie tłuczone rurki szklane, które ułożone bezładnie przeszkadzały opieraniu się płytki całą powierzchnią i umożliwiały roztworowi jaknajbardziej równomierny dostęp do całej powierzchni badanej próbki. Badany układ utrzymywano przez cały czas trwania doświadczenia w praktycznie stałej temperaturze przez ogrzewanie erlenmeyerki małym płomykiem palnika bunzenowskiego. W razie zmniejszenia objętości wskutek wyparowania, roztwór w trakcie doświadczenia uzupełniano wodą do kreski, którą była naznaczona powierzchnia płynu przed doświadczeniem. Jednorazowe doświadczenie trwało 5 *godz*. Po upływie tego czasu daną próbkę wyjmowano z roztworu, spłókiwano wodą i osuszoną oczyszczano z nalotu powierzchniowego, następnie przemywano w alkoholu i eterze i wreszcie ważono na wadze analitycznej. Ubytek wagi, spowodowany rozpuszczaniem, wyrażano w $mg/cm^2/godz$. W przerwach między jednem doświadczeniem a drugiem płytki badane przechowywano na bibule w eksykatorze nad $CaCl_2$.

Do przyrządzania roztworów używano chlorku cynkowego technicznego i kwasu solnego technicznego.

Wszystkie wykonane doświadczenia rozpadają się na trzy grupy, w których kolejno użyto do rozpuszczania zakwaszonego roztworu chlorku cynkowego w koncentracji 24%, 60% oraz 24% z dodatkiem ciał obcych.

TABLICA I.

Roztwór: 24% $ZnCl_2$. Zakwaszenie: ok. 0.1 *mol HCl* w 1 *l* roztworu.
Temperatura: 85—90°. Objętość roztworu 300 cm^3.

Nr.	Nazwa materjału	Powierzchnia geometr. cm^2	Strata w $mg/cm^2/godz$ I okres 5 *h*	II okres 5 *h*	III okres 5 *h*	IV okres 5 *h*	Średnia strata w $mg/cm^2/godz$ z ostatnich 3-ch okres.
1	*Pb* blacha techn.	14.86	0.700	0.331	0.223	0.386	0.313
2	*Cu* blacha techn.	11.01	0.136	0.133	0.080	0.078	0.097
3	V2AW+	11.96	0.028	0.008	0.007	0.008	0.0076
4	V2AE	12.36	0.015	0.007	0.005	0.007	0.0063
5	V4AW+	13.46	0.012	0.007	0.004	0.004	0.005
6	Avesta	9.94	0.004	0.008	0.000	0.000	(0.0027)

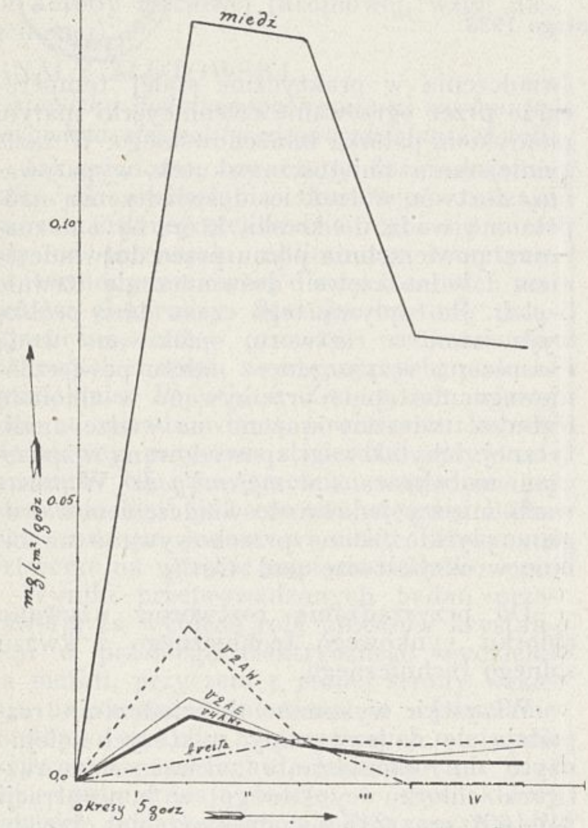
1) Doświadczenia z 24% zakwaszonym roztworem $ZnCl_2$.

Rezultaty tych doświadczeń ujęto w tablicę I i wykres na rycinie 1.

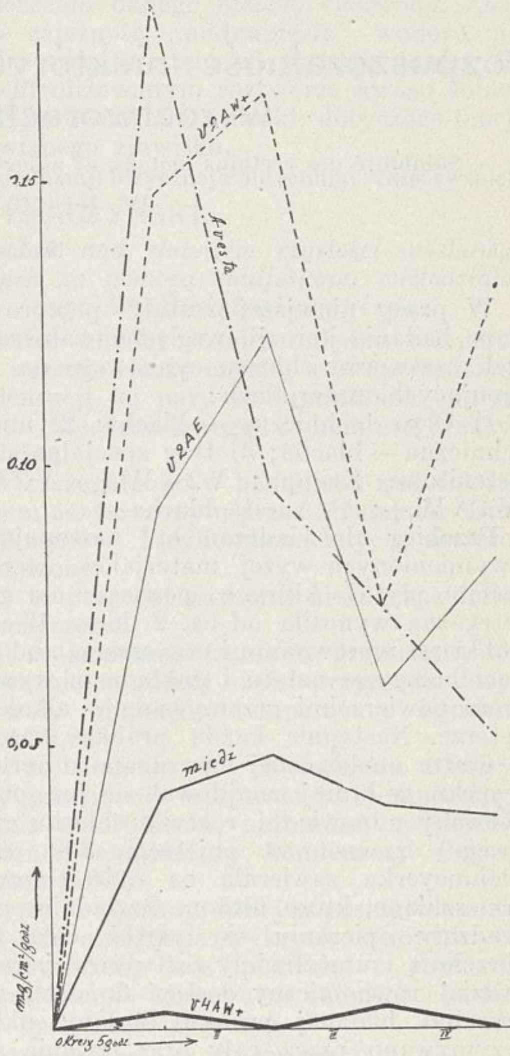
Obliczając średnią stratę, celowo odrzuciliśmy wyniki z okresu I-go rozpuszczania, kiedy zachodziło nadżeranie świeżej jeszcze nieużywanej płytki, a więc kiedy powierzchnia jeszcze była w stadjum procesu aktywizacji.

Jak widać z ostatniej kolumny tablicy I-ej, największej korozji uległ ołów, natomiast najodporniej zachowała się stal Avesta, która w okresie III i IV rozpuszczania zdaje się być zupełnie spasywizowana. Inne materjały zajęły stanowiska pośrednie między *Pb* a Avestą.

Z wykresu I wnioskujemy, że największe rozpuszczanie zachodzi w okresie początkowym, przy poddawaniu zaś płytek dalszemu rozpuszczaniu straty maleją i ostatecznie



Rycina 1.



Rycina 2.

TABLICA II.

Roztwór: 60%-wy $ZnCl_2$. Zakwaszenie: ok. 0.2 *mol HCl* w 1 *l* roztworu.
Temperatura: temp. wrzenia roztworu. Objętość 300 cm^3.

Nr.	Nazwa materjału	Strata w $mg/cm^2/godz$				Średnia strata w $mg/cm^2/godz$ z ostatnich 3-ch okresów
		I okres 5 *h*	II okres 5 *h*	III okres 5 *h*	IV okres 5 *h*	
1	*Pb* blacha techn.	0.476	0.604	0.704	0.326	0.545
2	*Cu* blacha techn.	0.042	0.049	0.040	0.038	0.042
3	V 2 AW +	0.149	0.167	0.075	0.130	0.124
4	V 2 AE	0.093	0.124	0.061	0.084	0.089
5	V 4 AW +	0.003	0.000	0.004	0.000	(0.0013)
6	Avesta	0.183	0.097	0.075	0.052	0.075

dla wszystkich materjałów, za wyjątkiem *Pb*, mniej lub więcej wyrównują się.

Na podstawie obliczonych średnich strat można zbadane materjały w miarę zmniejszającej się odporności względem 24% zakwaszonego $ZnCl_2$ uszeregować jak następuje:
Avesta, V4AW+, V2AE, V2AW+, Cu, Pb.

2) Doświadczenia z 60% zakwaszonym roztworem $ZnCl_2$.

Doświadczenia te przeprowadzono z odnośnemi płytkami z poprzedniego cyklu. Ponieważ jednak z przejściem do wyższego stężenia tak $ZnCl_2$ jak i kwasu, warunki zasadniczo zmieniły się i należało liczyć się, że aktywizacja powierzchni wskutek tego może postąpić znacznie—znowu okres I-szy rozpuszczania nie wzięto pod uwagę przy obliczaniu średniej wartości korozji. Jak widzimy z danych liczbowych w tablicy II, względy te naogół miały swoje uzasadnienie.

Przebieg rozpuszczania poszczególnych materjałów w 60% zakwaszonym roztworze $ZnCl_2$ jest naogół podobny do takiegoż przebiegu przy 24% $ZnCl_2$, mianowicie: straty wagowe w pierwszych 5 względnie 10 *godz* przybierają dosyć duże wartości, ażeby potem zmniejszyć się i ustalić. Tendencję taką ma w stopniu wybitnym miedź, Avesta, częściowo stale V2AW+ i V2AE. Przy tych ostatnich jednak pod koniec serji rozpuszczalność jakby zdradzała tendencję powiększenia się. W związku z tem należy podkreślić zauważone przez nas w wypadku niektórych zbadanych materjałów następujące po sobie raptowne przejścia metalu od stanu pasywnego w stan aktywny. Najdobitniej jest to wyrażone przy V4AW+, przy rozpuszczaniu tej stali w 60% zakwaszonym roztworze $ZnCl_2$. Jednak zbyt skąpy pod tym względem materjał doświadczalny powstrzymuje nas od wyciągania dalej idących wniosków.

Rozpatrując dane liczbowe w kolumnie ostatniej tablicy II widzimy, że i w wypadku 60% roztworu $ZnCl_2$ najsilniejszej korozji uległ ołów, natomiast najodporniej zachowała się stal V4AW+. Szeregując zbadane materjały według zmniejszających się odporności względnie 60% zakwaszonego roztworu $ZnCl_2$ otrzymamy:
V4AW+, Cu, Avesta, V2AE, V2AW+, Pb.

3) Wpływ stężenia chlorku cynkowego.

Charakterystyczne zachowanie się niektórych materjałów przy przejściu od roztworu 24%-owego $ZnCl_2$ do 60%-owego zmusza nas do przeprowadzenia porównania korozji w tych dwuch zbadanych stężeniach, chociaż nie było to bezpośrednim celem niniejszej pracy i nie zostało przez nas systematycznie zbadane.

TABLICA III.

Porównanie korozji materjałów w roztworach $ZnCl_2$ o różnych stężeniach.

Nr.	Nazwa materjału	Średnia strata w $mg/cm_2/godz$ 24% $ZnCl_2$	60% $ZnCl_2$	Korozja w 60% $ZnCl_2$ przy założeniu, że rozpuszcz. w 24% $ZnCl_2$ = 100
1	*Pb*	0.313	0.545	174.1
2	*Cu*	0.097	0.042	43.3
3	V2AW+	0.0076	0.124	1631
4	V2AE	0.0063	0.089	1413
5	V4AW+	0.005	(0.0013)	26
7	Avesta	(0.0027)	0.075	2778

Materjał zestawiony w tablicy III wykazuje, że przejście do stężenia wyższego, mianowicie 60% $ZnCl_2$ spowodowało zwiększenie rozpuszczalności większej części materjałów. Wyjątek stanowią tu miedź i stal V4AW+, których rozpuszczalność zmniejszyła się i to w stopniu znacznym (43% i 26% wartości korozji w 24%-owym $ZnCl_2$).

4) Wpływ ciał obcych, dodanych do elektrolitu.

Interesującem było zbadanie wpływu na rozpuszczalność niektórych ciał obcych, dodanych do roztworu chlorku cynkowego.

Jak wiadomo z literatury, ciała obce, dodane do danego elektrolitu, w wielu wy-

TABLICA IV.

Rozpuszczalność blachy ołowianej w 24%-owym zakwaszonym $ZnCl_2$ z dodatkiem ciał obcych.
Zakwaszenie: ok. 0,1 m. *HCl* w 1 *l* roztworu. Temperatura = 85—90°. Objętość roztworu = 300 cm^3.

Nr.	Roztwór	Powierzchnia geometr. cm^2	Strata w $mg/cm^2/godz$ I okres 5 *h*	II okres 5 *h*	III okres 5 *h*	IV okres 5 *h*	Średnia strata w $mg/cm^2/godz$ z ostatnich 3-ch okresów
1	24% $ZnCl_2$ zakw. + KNO_3	14.85	0.888	0.332	0.394	0.428	0.385
2	,, ,, $KClO_3$	14.85	1.120	0.356	0.426	0.424	0.402
3	,, ,, + skrob.	14.85	0.556	0.255	0.274	0.352	0.294
4	,, ,, + żelat.	14.85	1.131	0.237	0.223	0.307	0.256

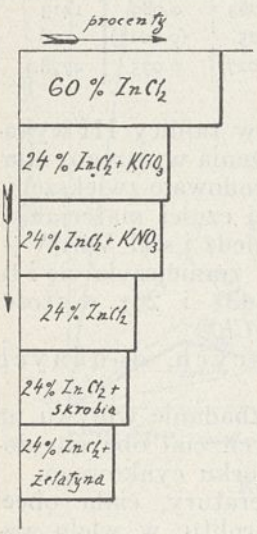
padkach powodują charakterystyczne zmiany w przebiegu rozpuszczania metali. Niektóre z dodanych ciał mają wpływ przyśpieszający na reakcję, inne znowu hamują rozpuszczanie, powodując prawdopodobnie większe albo mniejsze spasywizowanie powierzchni metalu[1]).

TABLICA V.

Wpływ ciał obcych, dodanych do roztworu, na rozpuszczalność ołowiu.

Nr.	Roztwór	Średnia strata w $mg/cm^2/godz$	Porównanie w %
1	24% $ZnCl_2$ zakwaszony	0.313	100,0
2	„ „ $+KNO_3$	0.385	123,0
3	„ „ $+KClO_3$	0.402	128,4
4	„ „ + Skrobia	0.294	93,9
5	„ „ + Żelatyna	0.256	81,8

Wpływ domieszek do roztworu na rozpuszczalność zbadaliśmy dla ołowiu przy rozpuszczaniu tego metalu w 24%-owym $ZnCl_2$. Metodyka doświadczeń była identyczną z podaną na wstępie niniejszej pracy, z tą tylko różnicą, że odnośne roztwory były zadawane małemi ilościami: KNO_3, $KClO_3$, skrobi i żelatyny. Przyczem: azotanu i chloranu dodawano 0,025 *mol* na 1 *l* roztworu, natomiast skrobi i żelatyny w ilości 0,1%. Tablica IV zawiera wyniki tych doświadczeń.



Rycina 3.

[1]) A. Gałecki i W. Kuczyński Roczniki Chem. 5, 553 (1925) tam również literatura poprzednia; następnie K. Jabłczyński i E. Hermanowicz Roczniki Chem. 6, 475 (1926); M. Centnerszwer Roczniki chem. 6, 393, (1926); W. Kuczyński Roczniki chem. 7, 397 (1927); F. N. Speller i inni Proceed. Am. Soc Testing Materials 28 part. 2. 159 — 73 (1928). — Chem. Zentr. 101,II.2436 (1930); F. W. Harris. Trans. Am. Elektrochem. Soc. 57. (1930.) — Chem. Zentr. 101, II.2825 (1930); B. E. Roetheli i G. L. Cox. Ind. Eng. Chem. (23, 1084 — 90 (1931). — Chem. Zentr. 103, I.2634 1932) i inni.

Jak widzimy z zestawienia w tablicy V i ryciny 3 dodane czynniki obce wywarły różny wpływ:

Azotan i chloran potasowy powiększyły rozpuszczalność ołowiu, natomiast dodatek ciał organicznych: skrobi i żelatyny zahamował rozpuszczalność w mniejszym lub większym stopniu.

5) Przegląd wyników.

1) Zbadano przez stwierdzenie strat wagowych rozpuszczalność *Pb*, *Cu*, stali V2AW+, V2AE, V4AW+ i Avesta w zakwaszonych roztworach chlorku cynkowego.

2) Stwierdzono, że rozpuszczalność w 24% $ZnCl_2$ w temp. 85°—90° jest największa dla *Pb* techn., najmniejsza natomiast dla blachy Avesta. Rozpuszczalność zaś w 60%-wym $ZnCl_2$ w temp. wrzenia roztworu jest największa również dla *Pb* techn., najmniejsza dla stali V4AW+.

3) Podwyższenie stężenia chlorku cynkowego i kwasu spowodowało znaczny spadek rozpuszczalności dla *Cu* i V4AW+; rozpuszczalność natomiast pozostałych materjałów uległa daleko idącemu zwiększeniu.

4) Zbadano wpływ dodatku KNO_3, $KClO_3$, skrobi i żelatyny na rozpuszczalność ołowiu w 24% zakwaszonym roztworze chlorku cynkowego. Stwierdzono, że w danych warunkach $KClO_3$ i KNO_3, dodane do roztworu, w stopniu nieznacznym zwiększają rozpuszczalność ołowiu, dodatek skrobi i żelatyny ma wpływ odwrotny.

Panu Dyr. inż. Stanisławowi Dobrowolskiemu składamy na tem miejscu wyrazy wdzięczności za życzliwy stosunek do niniejszej pracy.

ZUSAMMENFASSUNG.

1) Es wurde die Auflösung von *Pb*, *Cu*, dazu einiger Stahlproben V2AW+, V2AE, V4AW+ und Avesta in mit *HCl* angesäuerten Lösungen vom Zinkchlorid untersucht.

2) Es wurde, festgestellt dass die Löslichkeit in 24%-iger $ZnCl_2$-Lösung in Temperaturen von 85—90° für *Pb* am grössten und für Avesta am kleinsten ist. Die Löslichkeit in 60%-iger $ZnCl_2$-Lösung in Siedetemperatur der Lösung ist glaichfalls für *Pb* am grössten und für V4AW+ am kleinsten.

3) Die Erhöhung der Salz-und Säurekonzentration beschleunigt stark die Löslichkeit der meisten von den untersuchten Materialien mit Ausnahme von Kupfer und V4AW + Stahl.

4) Hinzufügung von KNO_3, $KClO_3$ zur 24%-igen $ZnCl_2$-Lösung erhöht die Löslichkeit von *Pb* wenn auch nur in geringem Masse. Der Zusatz von Stärke und Gelatine dagegen übt den umgekehrten Einfluss auf die Löslichkeit von *Pb* aus.

Zegrze, 1932.

Zastosowanie uniwersalnych nomogramów do techniki przygotowania płynów mianowanych i empirycznych

Application de nomogrammes universels à la préparation des solutions titrées et empiriques

Mr KAZIMIERZ RODZIEWICZ
asystent Zakładu Hygieny U. S. B.

Z Zakładu Hygieny U. S. B. — Kierownik prof. K. Karaffa-Korbutt

Nadeszło 27 lutego 1932

Przygotowując jakikolwiek płyn mianowany, mamy do rozwiązania następujące proste zadanie: Jak należy rozcieńczyć płyn niemianowany, aby otrzymać płyn mianowany, jeżeli mamy podany wynik miareczkowania. Naprzykład, na 10 cm^3 płynu niemianowanego zużyliśmy 12,8 cm^3 płynu mianowanego. Jeżeli odpowiednio rozcieńczymy płyn niemianowany, to wykonując następne miareczkowanie, zużyjemy na 10 cm^3 płynu rozcieńczonego 10 cm^3 płynu mianowanego.

Zadania powyższe można rozwiązać, stosując podstawowe równanie, które dla przytoczonego przykładu wyrazi się:

$$10 : 12{,}8 = x : 1000$$

Oznacza to, że każde 10 cm^3 płynu niemianowanego mamy rozcieńczyć wodą dystylowaną do objętości 12,8 cm^3, oraz x cm^3 płynu niemianowanego wypadnie rozcieńczyć do 1000 cm^3.

Na podstawie tak ułożonego równania zostały obliczone i wykreślone nomogramy podane w tej pracy. W praktyce takie rozwiązanie jest wygodne, gdyż musimy raz tylko odmierzyć x cm^3 płynu niemianowanego, wlać je do kolby miarowej jednolitrowej, dodać wody dystylowanej do kreski kolby i otrzymamy płyn o tem samem mianie co i płyn mianowany.

Większość autorów podaje inną interpretację tegoż równania.

König, rozwiązując przytoczone zadanie, stawia pytanie w ten sposób:

Jeżeli na 10 cm płynu niemianowanego, zużyliśmy 12,8 cm^3 płynu mianowanego, to do ilu cm^3 należy rozcieńczyć 1000 cm^3 płynu niemianowanego aby otrzymać płyn mianowany? Buduje on równanie w ten sposób:

$$10 : 12{,}8 = 1000 : x$$
$$x = 1280$$

Realizując rozwiązanie tego rodzaju, musimy odmierzyć 1000 cm^3 płynu niemianowanego i dodać 280 cm^3 wody. Technicznie mamy w tem rozwiązaniu tę niedogodność, że nie możemy rozcieńczyć wprost w kolbie miarowej, jednolitrowej, a musimy rozcieńczyć w innem naczyniu o pojemności większej niż 1 l, naprzykład, w kolbie dwulitrowej i z drugiej strony musimy wykonać dwa odmierzania płynów, a mianowicie:

1000 cm^3 płynu niemianowanego,
280 cm^3 wody dystylowanej.

Inni znowuż autorzy, jak Treadwell, rozwiązują to samo zadanie w następujący sposób. Zapytują oni: ile należy dodać wody na dowolną odmierzoną ilość płynu niemianowanego, jeżeli podany jest warunek, że na 10 cm^3 płynu niemianowanego zużyto 12,8 cm^3 płynu mianowanego. Rozumują więc: jeżeli na 10 cm^3 płynu niemianowanego zużyto 12,8 cm^3 płynu mianowanego — to do każdych 10 cm^3 płynu niemianowanego należy dodać 2,8 cm^3 wody, a na dowolną ilość, naprzykład, 1000 cm^3 płynu niemianowanego należy dodać ilość cm^3 wody, którą obliczymy z równania

$$10 : 2{,}8 = 1000 : x$$
$$x = 280$$

To są trzy punkty widzenia na rozwiązanie tego samego zadania. W pracy tej zatrzymałem się na pierwszym punkcie widzenia, zalety techniczne którego omówiłem wyżej.

Przystępując do opisania zastosowania nomogramów, należy omówić dwa typy zadań spotykanych w praktyce laboratoryjnej.

Pierwszy typ, gdy odmierzamy płyn niemianowany i miareczkujemy płynem mianowanym, wtedy stosujemy nomogramy typu AB.

Drugi typ, gdy odmierzamy płyn mianowany i miareczkujemy płynem niemianowanym. W tych razach stosujemy nomogramy typu CB.

W jednym i drugim typie nomogramów na skali B odczytujemy ilość cm^3 płynu niemianowanego, jaką należy odmierzyć i wlać do kolby miarowej jednolitrowej, aby następnie dopełnić wodą dystylowaną do 1 l celem uzyskania płynu mianowanego.

Nomogramy uwzględniają trzy rodzaje najczęściej używanych pipet, a mianowicie na 10 cm^3, 25 cm^3, i 50 cm^3. Z tego też względu dla pierwszego typu zadań mamy 3 nomogramy:

10 AB, 25 AB, i 50 AB,

dla drugiego typu zadań: nomogramy

10 CB, 25 CB i 50 CB,

Zastosowanie tych sześciu nomogramów pozwala odczytać potrzebną do rozcieńczenia ilość płynu niemianowanego w celu przygotowania płynu mianowanego.

Nomogramy mogą być stosowane zarówno do metod klasycznych analizy miareczkowej jak i, do przygotowania płynów empirycznych. Rozważmy każdy z poszczególnych nomogramów.

Typ AB.

Nomogramy tego typu mają zastosowanie w następujących zadaniach:

Zadanie Nr. 1. Jeżeli na 10 cm^3 płynu niemianowanego zużyto 12,8 cm^3 płynu mianowanego, to ile cm^3 płynu niemianowanego należy odmierzyć i następnie dopełnić wodą do 1 *l*, aby otrzymać płyn mianowany.

Rozwiązanie wynika z równania

$$10 : 12{,}8 = x : 1000$$

$$x = \frac{10 \,.\, 1000}{12{,}8} = \frac{10000}{12{,}8} = 781$$

Stosując nomogram 10 AB, zadanie rozwiązujemy w sposób następujący. Na skali A szukamy kreski 12,8, przedłużamy poziomo do przecięcia z skalą B i na skali B odczytujemy wartość x obliczoną, a mianowicie 781.

Zadanie Nr. 2. Odmierzono 25 cm^3 płynu niemianowanego i zużyto 29 cm^3 płynu mianowanego, ile należy wziąć płynu niemianowanego i rozcieńczyć, aby otrzymać płyn mianowany.

Rozwiązujemy zgodnie z równaniem

$$25 : 29 = x : 1000$$

$$x = \frac{25 \,.\, 1000}{29} = \frac{25000}{29} = 862$$

Na nomogramie 25 AB na skali A odszukujemy kreskę 29, a na skali B 862.

Zadanie Nr. 3. Na 50 cm^3 płynu niemianowanego zużyto 61 cm^3 płynu mianowanego. Jak należy rozcieńczyć, aby otrzymać płyn mianowany.

Rozwiązanie: Z równania

$$50 : 61 = x : 1000$$

$$x = \frac{50 \,.\, 1000}{61} = \frac{50000}{61} = 820$$

Odnajdujemy na skali A nomogramu 50 AB kreskę 61, a na skali B 820.

Typ CB.

W typie CB rozwiązujemy zadania, gdy odmierzamy płyn mianowany i miareczkujemy płynem niemianowanym.

Zadanie Nr. 4. Odmierzano 10 cm^3 płynu mianowanego i zużyto 5 cm^3 płynu niemianowanego. Ile należy odmierzyć cm^3 płynu niemianowanego i dopełnić wodą do 1 *l* aby uzyskać płyn mianowany.

Rozwiązanie: Z równania

$$5 : 10 = x : 1000$$

$$x = \frac{5 \,.\, 1000}{10} = 5 \,.\, \mathbf{100} = 500$$

Stosując nomogram typu CB na skali C nomogramu 10 CB odczytujemy podziałkę 5 przedłużamy linję poziomą i na skali B odczytujemy szukaną ilość 500 cm^3 płynu niemianowanego, którą należy odmierzyć, wlać do kolby jednolitrowej i dopełnić wodą dystylowaną do kreski, aby otrzymać płyn mianowany.

Zadanie Nr. 5. Na 25 cm^3 płynu mianowanego zużyto 20 cm^3 płynu niemianowanego. Jak należy rozcieńczyć, aby uzyskać 1 *l* płynu mianowanego.

Rozwiązanie. Z równania:

$$20 : 25 = x : 1000$$

$$x = \frac{20 \,.\, 1000}{25} = 20 \,.\, \mathbf{40} = 800$$

Na skali C nomogramu 25 CB odczytujemy 20, a na skali B poszukiwane 800 cm^3.

Zadanie Nr. 6. Na 50 cm^3 płynu mianowanego zużyto 40 cm^3 płynu niemianowanego. Jak należy rozcieńczyć, aby otrzymać płyn mianowany.

Rozwiązanie: Z równania:

$$40 : 50 = x : 1000$$

$$x = \frac{40 \,.\, 1000}{50} = 40 \,.\, \mathbf{20} = 800$$

Na skali C nomogramu 50 CB odczytujemy 40, a na skali B poszukiwane 800 cm^3.

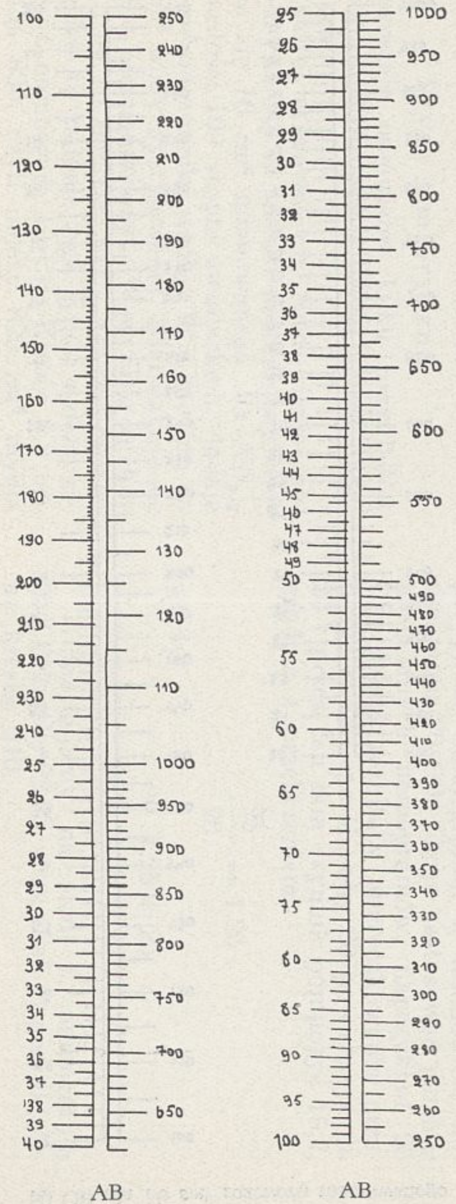
Analiza zadań typu CB wykazuje, że mnożąc ilość cm^3 płynu niemianowanego przez odpowiednie stałe współczynniki dla odpowiedniej pipety, a mianowicie:

dla 10 cm^3 pipety przez 100
,, 25 ,, ,, ,, 40
,, 50 ,, ,, ,, 20

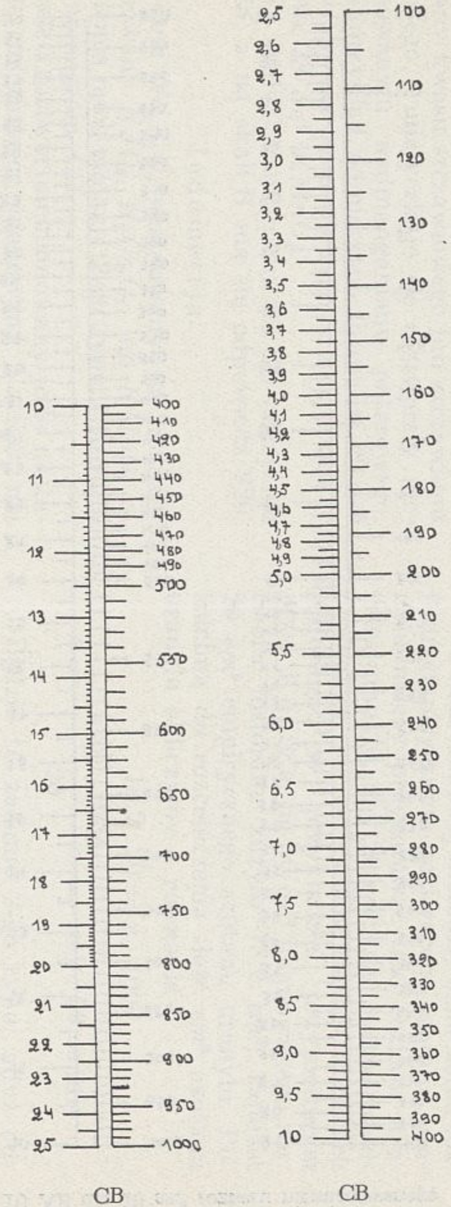
obliczymy potrzebne ilości. Mnożąc przez tak proste liczby szybko obliczyć możemy odpowiednie ilości płynu niemianowanego do rozcieńczenia. Natomiast w zadaniach typu AB nie znajdujemy tak prostych zależności liczbowych i stosowanie nomogramów prędzej prowadzi do celu.

Zastosowanie nomogramów rozpatrzmy na kilku konkretnych przykładach z klasycznej analizy miareczkowej, oraz na przykładach przygotowania płynów mianowanych empirycznych stosowanych w badaniach higjenicznych.

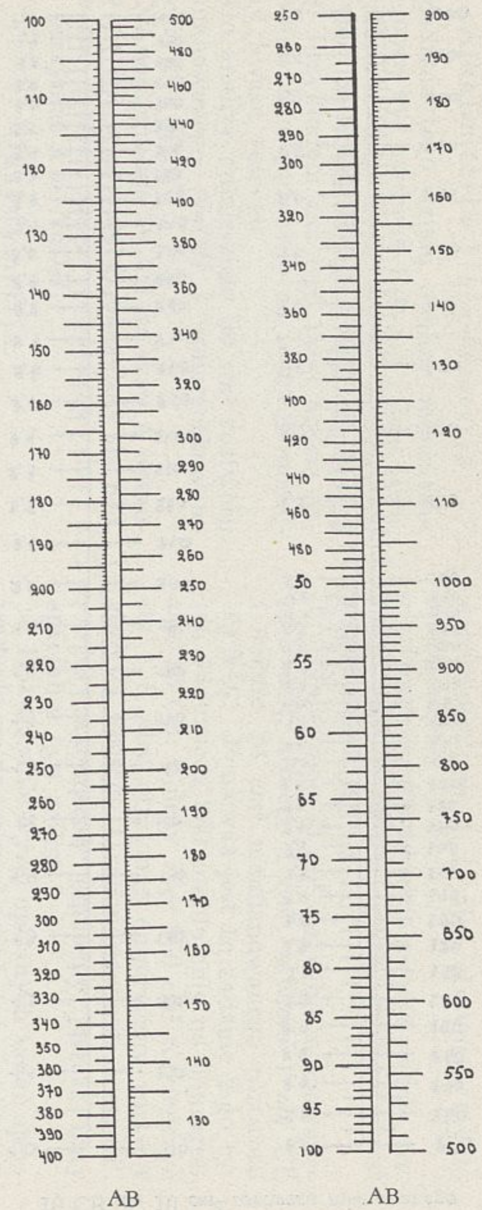
25 AB dla 25 cm^3 roztworu niemianowanego



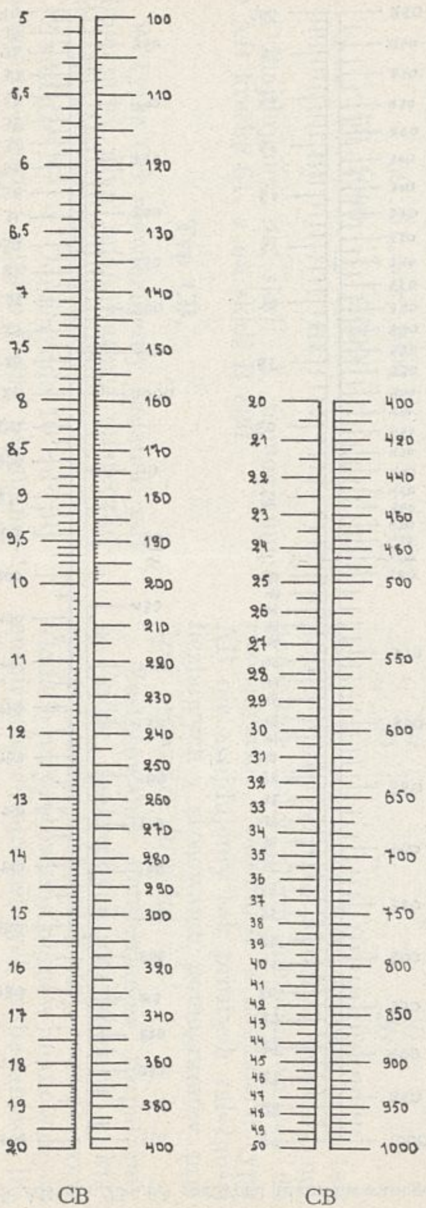
25 CB dla 25 cm^3 roztworu mianowanego



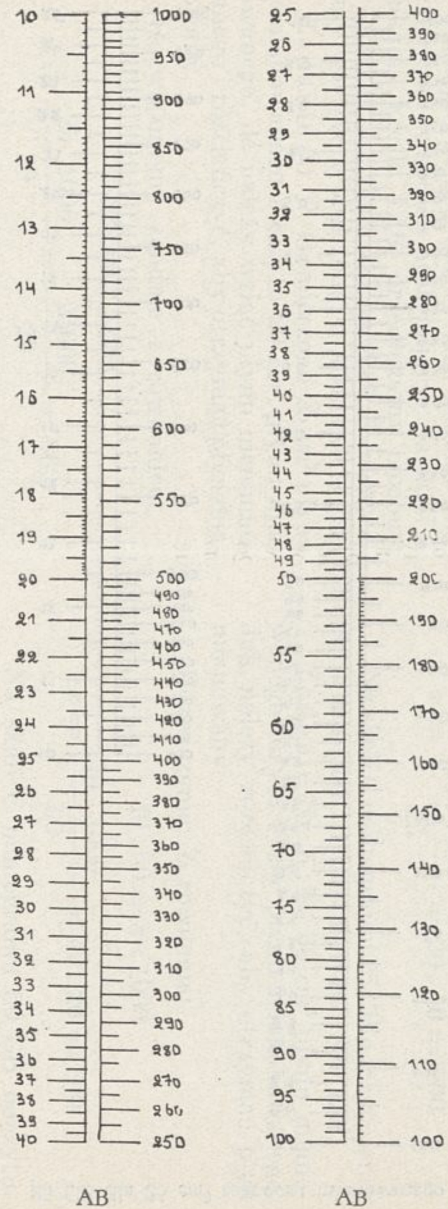
50 AB dla 50 cm^3 roztworu niemianowanego



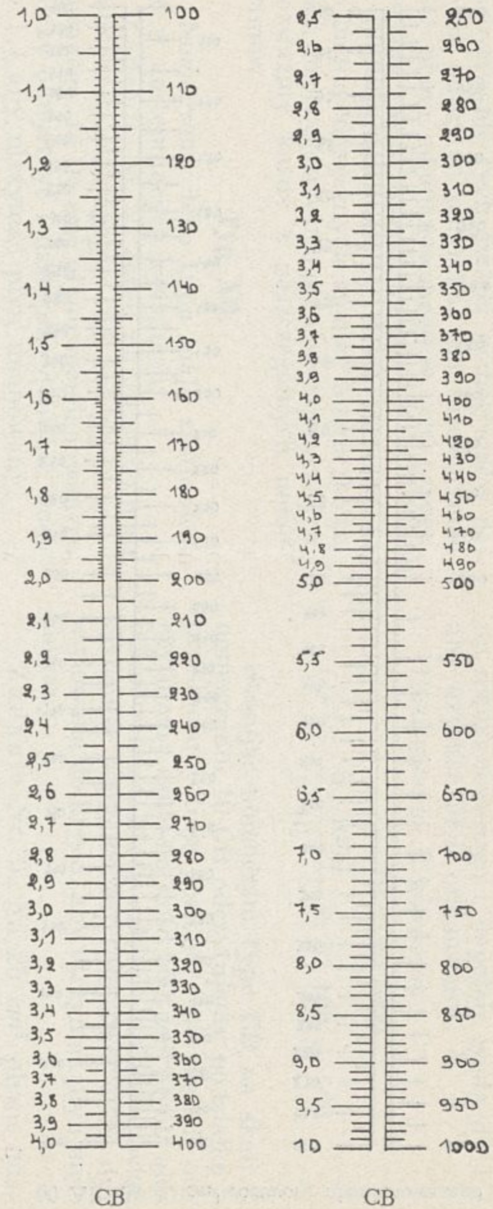
50 CB dla 50 cm^3 roztworu mianowanego



10 AB dla 10 cm^3 roztwru niemianowanego



10 CB dla 10 cm^3 roztworu mianowanego



Alkalimetrja i acydymetrja

Zadania tego działu analizy miareczkowej mogą być zarówno 1-go jak i 2-go typu. Przykładem 2-go typu będzie nastawianie roztworu niemianowanego kwasu solnego na sodę. Przykładem zaś 1-go typu będzie nastawianie ługu sodowego na roztwór mianowany kwasu solnego.

Do analizy odmierzono 50 cm^3 roztworu niemianowanego $NaOH$ i zmiareczkowano 60 cm^3 1 n HCl.

Na nomogramie 50 AB na skali A odszukuje się 60, a na skali B odczytuje się 833. Tyle cm^3 $NaOH$ należy rozcieńczyć do 1 l aby otrzymać 1 n $NaOH$.

Oksydymetrja.

Jest typowym przykładem zadań 2-go typu, zawsze bowiem nietrwały roztwór $KMnO_4$ nastawia się na roztwór mianowany kwasu szczawiowego lub szczawianu sodowego.

Przytem zwykle odmierza się roztwór mianowany kwasu szczawiowego lub szczawianu sodowego i miareczkuje się roztworem niemianowanym nadmanganianu potasowego.

Naprzykład, odmierzono do analizy 25 cm^3 0,1 n kwasu szczawiowego i miareczkując zużyto 23 cm^3 $KMnO_4$.

Na skali C nomogramu 25 CB odczytuje się 23, a na skali B ma się odpowiedź 920.

Jodometrja.

Jeżeli $Na_2S_2O_3$ nastawiamy na roztwór mianowany KJO_3, $K_2Cr_2O_7$, lub $KMnO_4$ to będziemy mieli zadanie 2-go typu i stosujemy nomogram CB.

Jeżeli roztwór niemianowany jodu nastawiamy na roztwór mianowany $Na_2S_2O_3$ ma miejsce zadanie 1-go typu i ma zastosowanie nomogram AB.

Metody oparte na strącaniu osadu.

Gdy nastawiamy roztwór niemianowany $AgNO_3$ na roztwór mianowany $NaCl$ mamy do rozwiązania zadanie 2-go typu.

Płyny empiryczne.

Pozostaje omówienie kilku przykładów płynów empirycznych z działu badań higjenicznych.

Mydło mianowane. Nastawienie mydła odbywa się w sposób następujący: Odmierza się 10 cm^3 mianowanego $Ba(NO_3)_2$ o twardości 100 stopni niemieckich, dodaje się 5 cm^3 odczynnika według Winkler'a i do 100 cm^3 wody dystylowanej. Miareczkuje się mydłem niemianowanem. W wyniku analizy zużyto na 10 cm^3 $Ba(NO_3)_2$ 8,2 cm^3 mydła.

Będzie to zadanie 2-go typu i należy zastosować nomogram 10 CB. Kresce 8,2 odpowiada 820, czyli należy 820 cm^3 mydła rozcieńczyć do 1 l, aby otrzymać mydło mianowane.

Drugi przykład będzie przygotowanie roztworu empirycznego $AgNO_3$, którego 1 cm^3 odpowiada 1 mg Cl'.

Odmierzono 25 cm^3 roztworu mianowanego $NaCl$, którego 1 cm^3 zawiera 1 mg Cl' i zużyto 24 cm^3 niemianowanego roztworu $AgNO_3$. Ponieważ jest to zadanie 2-go typu, odpowiedź 960 znajdujemy na nomogramie 25 CB. Należy więc 960 cm^3 rozcieńczyć do 1 l, aby otrzymać empiryczny roztwór $AgNO_3$, którego 1 cm^3 odpowiada 1 mg Cl'.

Na zakończenie omówmy jeszcze inny specjalny typ zadań.

Rozwiązanie wyżej opisanych zadań sprowadzało się do przygotowania takich płynów, aby pewna ilość jednego płynu mianowanego zużywała taką samą ilość drugiego płynu mianowanego.

Obecnie rozważmy zadania w których będzie podany pewien określony warunek.

W miareczkowej metodzie oznaczania fosforu empirycznym roztworem azotanu uranylu należy przygotować taki roztwór azotanu uranylu, aby 20 cm^3 tego roztworu odpowiadały 50 cm^3 mianowanego roztworu fosforanu. W przykładzie, przytoczonym przez König'a, na 50 cm^3 mianowanego roztworu fosforanu zużyto 18,2 cm^3, zamiast 20 cm^3 empirycznego azotanu uranylu. Potrzebną do rozcieńczenia ilość cm^3 azotanu uranylu obliczymy z równania

$$18{,}2 : 20 = x : 1000$$

$$x = \frac{18{,}2 \,.\, 1000}{20} = 18{,}2 \,.\, \mathbf{50} = 910$$

Będzie to zadanie 2-go typu, gdyż odmierzamy mianowany roztwór fosforanu i miareczkujemy niemianowanym roztworem azotanu uranylowego.

Zadania tego bezpośrednio przy pomocy załączonych nomogramów nie rozwiążemy, gdyż nie posiadamy odpowiedniego do tego przypadku nomogramu, a mianowicie nomogramu 20 CB. Chcąc zastosować jeden z posiadanych nomogramów, naprzykład 25 CB, należy rezultaty miareczkowania przeliczyć w ten sposób, aby 20 powiększyć do 25 i przez ten sam czynnik pomnożyć 18,2, zgodnie z przeliczeniem

$$\frac{25}{20} = 1{,}25$$

wtedy

$$20 \,.\, 1{,}25 = 25$$
$$18{,}2 \,.\, 1{,}25 = 22{,}75$$

Odnajdujemy na skali C nomogramu 25 CB kreskę 22,75, a na skali B poszukiwaną kreskę 910.

Przykładem 1-go typu zadania będzie przygotowanie empirycznego kwasu solnego do metody oznaczenia dwutlenku węgla w powietrzu według Pettenkofer'a.

W kwasie solnym tak mianowanym, według Rodziewicza, musi być spełniony warunek, aby 25 cm^3 kwasu solnego odpowiadały 11,4 cm^3 0,1 n $NaOH$.

Na przykładzie odmierzono 25 cm^3 niemianowanego HCl i miareczkując zużyto 12 cm^3 mianowanego 0,1 n $NaOH$. Z równania

$$11{,}4 : 12 = x : 1000$$

$$x = \frac{11{,}4 \, . \, 1000}{12} = 950$$

Aby zastosować nomogram 25 AB, należy obliczyć współczynnik i odpowiednio przeliczyć wyniki miareczkowania

$$\frac{25}{11{,}4} = 2{,}193$$

wtedy

$$11{,}4 \, . \, 2{,}193 = 25$$

$$12 \, . \, 2{,}193 = 26{,}3$$

Na nomogramie 25 AB odszukujemy kreskę 26,3, a na skali B 950.

Szczególną postacią ostatniego zadania będzie przypadek, gdy zostanie podane, że na 25 cm^3 niemianowanego kwasu solnego powinniśmy zużyć 11,4 cm^3, a zużyliśmy 25 cm^3 0,1 n $NaOH$.

Należy zwrócić uwagę, że w takim razie mamy tu do czynienia z zwykłym 0,1 n HCl i z niego mamy przygotować empiryczny kwas solny do metody Pettenkofer'a.

Rozwiązanie zadania znajdujemy w równaniu

$$11{,}4 : 25 = x : 1000$$

$$x = \frac{11{,}4 \, . \, 1000}{25} = 456$$

Stosując nomogram 25 AB należy wziąć współczynnik wyżej obliczony 2,193 i odpowiednio powiększyć wyniki miareczkowania.

$$11{,}4 \, . \, 2{,}193 = 25$$

$$25 \, . \, 2{,}193 = 54{,}8$$

Szukamy więc na skali A nomogramu 25 AB kreski 54,8, a na skali B odczytujemy 456.

Podobnego sposobu rozwiązania wymagają zadania, w których, nastawiając płyn niemianowany, nie odmierzamy płynu mianowanego, a odważamy substancję i dopiero obliczamy jakiej ilości cm^3 płynu mianowanego ta ilość odpowiada.

To są przykłady nastawiania kwasu solnego na sodę, które są klasycznemi przykładami podawanemi w podręcznikach analizy ilościowej.

Rozważmy na przykładzie wziętym z podręcznika Treadwell'a.

Dla nastawienia 1 n HCl odważono 2,1132 g sody, które, po uwzględnieniu temperatury 19°, odpowiadają 39,9 cm^3 1 n sody. Miareczkując niemianowanym kwasem solnym zużyto 39,2 cm^3 tegoż kwasu.

Według interpretacji równania podanej w tej pracy (w podręczniku Treadwall'a podana jest inna) wypadnie

$$39{,}2 : 39{,}9 = x : 1000$$

$$x = \frac{1000}{39{,}9} \, 39{,}2 = 982{,}4$$

Jest to zadanie 2-go typu.

Aby zastosować nomogram 50 CB należy obliczyć współczynnik

$$\frac{50}{39{,}9} = 1{,}253$$

a następnie odpowiednio powiększyć rezultaty miareczkowania

$$39{,}9 \, . \, 1{,}253 = 50$$

$$39{,}2 \, . \, 1{,}253 = 49{,}1$$

albo ogólnie

$$C = \frac{50}{39{,}9} \, 39{,}2 = 49{,}1$$

Na skali C nomogramu 50 CB odszukujemy kreskę 49,1, a na skali B poszukiwane 982.

W ten sposób wyczerpaliśmy najczęściej spotykane przykłady z życia codziennego praktyki laboratoryjnej.

Stosując nomogramy należy wychodzić z płynów bardziej stężonych i to najlepiej 2 lub 3-krotnie mocniejszych od płynów mianowanych, na które nastawiamy.

Gdybyśmy otrzymali wyniki miareczkowania nie mieszczące się w odpowiednim nomogramie, to mamy dowód, że użyliśmy płynu niemianowanego bardziej słabego aniżeli płyn mianowany.

Wtedy dodanie w substancji odpowiedniego ciała chemicznego pozwoli szybko dojść do celu.

PIŚMIENNICTWO.

1. W. D. Treadwell. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II Band, 9 Auflage. Leipzig — Wien, 1921.
2. J. M. Kolthoff. Die Massanalyse I, II Teil, Berlin, 1927.
3. W. Bahrdt. Stöchiometrische Aufgabensammlung, Sammlung Göschen, Berlin—Leipzig, 1920.
4. F. W. Küster. Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, 34 Auflage, Berlin 1925.
5. J. König. Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe 5 Auflage, Berlin 1923.
6. K. Rodziewicz. Przygotowanie płynów mianowanych do metody oznaczania dwutlenku węgla w powietrzu według Pettenkofer'a. Wiadomości Farmaceutyczne, 1932, str. 441.

ZUSAMMENFASSUNG

Ueber die Anwendung von universellen Nomogrammen in der Technik der Vorbereitung von Massflüssigkeiten.

Es werden folgende Aufgaben mit Hilfe von Nomogrammen gelöst:

Wieviel cm^3 einer ungenau eingestellten Massflüssigkeit muss man auf 1 *l* mit Wasser verdünnen, um, wenn das Resultat der Titration gegeben ist, eine eingestellte Massflüssigkeit zu erhalten?.

Beispiel: Bei der Titration von 10 cm^3 der ungenau eingestellten Massflüssigkeit wurden 12,8 cm^3 einer genau eingestellten Massflüssigkeitverbraucht.

Nach folgender Grundgleichung wird unsere Aufgabe ihre Lösung finden:

$$10 \; ; \; 12{,}8 = X \; : \; 1000$$
$$10 \; : \; 12{,}8 = 781 \; : \; 1000$$

Auf Grund dieser Gleichung sind für 25-, 50- und 10 cm^3-Pipetten Nomogramme ausgeführt.

Die Nomogramme berücksichtigen zwei Typen von volumetrischen Aufgaben.

Typus AB. Wenn wir die abgemessene ungenau eingestellte. Massflüssigkeit mit der genau eingestellten titrieren benutzen wir folgende Nomogramme: 25 AB, 50 AB und 10 AB.

Hat man beispielweise 61 cm^3 der genau eingestellten Massflüssigkeit für das abgemessene Volum von 50 cm^3 der ungenau eingestellten Massflüssigkeit verbraucht, so finden wir die Lösung nach dem Nomogramm 50 AB, wo wir auf der Linie A den Strich 61 suchen und horizontal daneben auf Linie B 820 ablesen.

Typus CB. Wenn wir die abgemessene genau eingestellte Massflüssigkeit mit der ungenau eingestellten Massflüssigkeit titrieren.

Hier werden die Nomogramme 25 CB, 50 CB und 10 CB benutzt.

Beispiel: Die abgemessenen 25 cm^3 der genau eingestellten Massflüssigkeit verbrauchen 20 cm^3 der ungenau eingestellten Massflüssigkeit.

Wir finden die Lösung nach dem Nomogramm 25 CB, indem wir auf C den Strich 20 aufsuchen und auf B 800 ablesen.

Das heisst: man soll 800 cm^3 der ungenau eingestellten Massflüssigkeit abmessen, in einen Litermasskolben eingiessen, und, um eine genau eingestellte Massflüssigkeit zu erhalten, auf 1 *l* verdünnen.

Kilka uwag do artykułu pp. prof. Adama Kossa i Marcelego Okrasińskiego o oznaczaniu „miana" stałych tłuszczów zwierzęcych i ich mieszanin

Quelques remarques sur le rapport provisoire de M. le prof. A. Koss et M. Okrasiński concernant la détermination du „titre" des graisses solides animales et de leurs mélanges

INŻ. E. HIRSZFELDOWA i INŻ. A. RIEDEL

Centralne laboratorjum firmy „Przemysł Tłuszczowy Schicht-Lever", Warszawa

Nadeszło 31 marca 1933

We wrześniu roku ubiegłego pojawił się w Przemyśle Chemicznym[1]) artykuł pp. prof. Adama Kossa i Marcelego Okrasińskiego o oznaczaniu „miana" tłuszczów zwierzęcych stałych oraz ich mieszanin. Artykuł ten jest sprawozdaniem tymczasowem z prac już dokonanych i niejako zapowiedzią dalszych badań nad „mianem" stałych tłuszczów zwierzęcych, przyczem celem tych badań ma być możliwość wnioskowania z wielkości „miana" o czystości, względnie stopniu zanieczyszczenia danego tłuszczu innym.

W istocie jest to sprawa wielkiej wagi. Chemik, pracujący w dziedzinie chemji tłuszczów, nieraz jest w kłopocie, gdy mu przyjdzie opinjować, czy w danym wypadku ma do czynienia z tłuszczem „jednorodnym", czy też z mieszaniną, a w dalszym ciągu badań określić ilość i jakość ewentualnych składników. Jeśliby więc na podstawie wielkości „miana" można było rozstrzygać powyższe zagadnienia, wieluż uniknęłoby się żmudnych dociekań i jak zawiłe nieraz kwestje znalazły by nader proste rozwiązanie.

[1]) Przemysł Chemiczny **16**. 196. (1932).

Niestety, trudności napotykane tak często przy analizowaniu i identyfikowaniu tłuszczów oraz ich mieszanin, nie dadzą się w tak łatwy sposób usunąć. Aby się o tem przekonać, nie trzeba właściwie żadnych specjalnych badań, wystarczy bowiem zajrzeć do literatury, traktującej o tłuszczach, a bardzo proste i krótkie rozumowanie, oparte na danych, zawartych w odpowiednich tablicach, nasunie się samo.

Weźmy dla przykładu właśnie te tłuszcze, które są przedmiotem badań autorów omawianego artykułu i podajmy dla każdego z nich „miano"[2]):

Rodzaj tłuszczu	„Miano"
Łój wołowy	38⁰ — 47⁰
Łój wieprzowy . . .	34⁰ — 42⁰
Łój barani	40⁰ — 48⁰
Łój koński	25⁰ — 38⁰
Z grzbietu	43⁰ — 45⁰
Łój kozłowy	35⁰

[2]) A. Grün und W. Halden. Analyse d. Fette u. Wachse, tom II, 1929. (Systematik, Analysenergebnisse, Bibliographie der natürlichen Fette und Wachse).

Cyfry powyższe są chyba dość wymowne, widzimy bowiem w jak szerokich granicach waha się „miano" każdego łoju, a także — jak bardzo zbliżone są do siebie wartości „miana" wszystkich wyżej wymienionych łojów. „Miano" mieszaniny, sporządzonej z powyższych składników w dowolnym stosunku ilościowym i jakościowym, również mieścić się będzie w tych samych granicach.

Jeżeli teraz znajdziemy, że „miano" badanego przez nas tłuszczu wynosi 40°, to cóż możemy z tego oznaczenia wnioskować? Nasz tłuszcz może być jednym z wyżej wymienionych łojów, ich mieszaniną, lub równie dobrze należeć do gatunku wcale nie podanego w powyższej tablicy. W żadnym wypadku nie uda się nam, na podstawie li tylko wysokości „miana", nic konkretnego o objekcie naszych badań powiedzieć.

Wykres krzywych krzepnięcia także niewiele nam wyjaśni. Zdarza się często, że tłuszcze jednego gatunku wykazują różne typy krzywych, natomiast tłuszcze, różniące się od siebie i gatunkiem i pochodzeniem, posiadają bardzo zbliżony, a nawet identyczny przebieg krzywej krzepnięcia.

Krzywa krzepnięcia nie jest więc wcale własnością, charakteryzującą dany gatunek

MIESZANINA KWASÓW TŁUSZCZOWYCH		„Miano"
Łój „Frigorifico" %	Olej słonecznikowy %	
100	—	42,5°
90	10	41,5°
80	20	40, °
Łój „Sansinena" %	Olej słonecznikowy %	
100	—	43,3°
90	10	42,2°
80	20	41,1°
Łój „Matadero" %	Olej słonecznikowy %	
100	—	42,0°
90	10	40,9°
80	20	40,1°
Łój „Matadero" %	Olej z ziarn palmowych %	
100	—	44,0°
90	10	42,4°
80	20	41,0°
70	30	39,1°
Łój „Sansinena" %	Olej z ziarn palmowych %	
100	—	43,5°
90	10	41,7°
80	20	40,3°
Łój „Matadero Extra" %	Olej z ziarn palmowych %	
100	—	42,0°
90	10	40,0°
80	30	37,7°

tłuszczu, a „miano" aczkolwiek jest bardzo ważną cechą tłuszczu, posiada jednak znaczenie tylko orjentacyjne i pomocnicze przy badaniach tłuszczu i żadną miarą na podstawie wielkości „miana" nie można decydować o gatunku, czy też „jednorodności" danego tłuszczu.

Przeprowadzone przez nas badania nad całym szeregiem mieszanin łojów z tłuszczami roślinnymi, potwierdziły całkowicie podane wyżej wnioski.

Olej słonecznikowy użyty do powyższych doświadczeń posiadał „miano" = 19°, olej z ziarn palmowych — 24°.

Mimo dość znacznej zawartości składnika o niskim punkcie krzepnięcia, „miano" mieszaniny, we wszystkich wyżej podanych przykładach, pozostawało w granicach przeidywanych dla łojów. Warto także zwrócić uwagę, że dodatek 1% oleju słonecznikowego powoduje spadek temperatury krzepnięcia około 1°, natomiast 1% oleju z ziarn palmowych obniża temperaturę krzepnięcia o 1,5° — 2°, mimo, że olej z ziarn posiada przecież „miano" wyższe od „miana" oleju słonecznikowego i należałoby raczej spodziewać się zjawiska odwrotnego.

Na zakończenie podajmy, że „miano" kwasów tłuszczowych, otrzymanych z mieszaniny 65% łoju („miano" — 48°), 20% oleju z ziarn palmowych („miano" — 24°) oraz 15% kalafonji, wykazało 42,4°.

Wspominaliśmy już o trudnościach, napotykanych przy badaniu mieszanin tłuszczów. Jeśli chodzi o mieszaniny tłuszczów zwierzęcych i roślinnych, sprawa przedstawia się o tyle pomyślniej, że istnieje cały szereg różnych metod, dających się zastosować z lepszym lub gorszym wynikiem. Charakterystyczne dla niektórych tłuszczów reakcje barwne, próba na cholesterynę i fitosterynę, oznaczenie refrakcji, liczby jodowej, liczby neutralizacji i t. d., pozwalają w wielu wypadkach ustalić z jakimi tłuszczami mamy do czynienia. Gorzej będzie, gdy przedmiotem badań okaże się mieszanina stałych tłuszczów zwierzęcych, tak jak to właśnie ma miejsce w pracy pp. prof. Kossa i Okrasińskiego. Stwierdzić bowiem należy, że nietylko przez oznaczenia „miana" ale, nawet przez oznaczenie wszystkich stałych fizycznych i chemicznych nie zdołamy wykryć zafałszowania łoju łojem.

W dalszym ciągu artykułu, autorowie podają, ze już w czasie wstępnych oznaczeń zaobserwowali dwa ciekawe i ważne zjawiska, które skłoniły ich do zmiany pierwotnego planu pracy.

Zauważono mianowicie:

1. „Miano" wszystkich badanych tłuszczów wzrasta w wypadku, gdy kwasy tłusz-

czowe były uprzednio wystawione na działanie powietrza.

2. „Miano" jednej i tek samej próbki kwasów, niewystawionej na działanie powietrza, spada w miarę powtarzania oznaczeń.

Pozatem stwierdzono, że kilkakrotne krzepnięcie wywiera ujemny (jaki?) wpływ na wysokość miana.

Podane wyżej fakty bardzo nas zainteresowały, gdyż prawidłowe i dokładne oznaczenie „miana" posiada nader ważne i istotne znaczenie, zarówno w dziedzinie handlu jak przemysłu. Ponieważ w praktyce naszej dotąd nie spotkaliśmy się z podobnemi zjawiskami, podjęliśmy przeto cały szereg prób celem wyświetlenia tej sprawy.

Do badań tych zastosowaliśmy następujące tłuszcze: łój wołowy argentyński: 1) Matadero, 2) Matadero Extra, 3) Frigorifico, 4) Sansinena Barracas, oraz łój barani australijski.

1. Przez 6 tygodni, 3 — 4 razy dziennie oznaczaliśmy metodą Żukowa „miano" jednej i tej samej próbki kwasów tłuszczowych, która tem samem podlegała kolejno ciągłemu roztapianiu (w naczyńku Żukowa — na łaźni wodnej) i krzepnięciu (podczas samego oznaczenia, a więc w temperaturze pokojowej), będąc zarazem, przez cały czas trwania oznaczeń, wystawiona na działanie powietrza. Mimo to „miano" jej, bądź pozostawało równe początkowemu, bądź też wykazywało drobne odchylenia, nie przekraczające granicy błędu dopuszczalnego to jest 0,2°.

2. Taką samą, jak powyżej, serję oznaczeń „miana" przeprowadziliśmy dla próbki kwasów tłuszczowych, przechowywanej w atmosferze dwutlenku węgla, a więc niewystawionej na działanie powietrza. Ale i w tych warunkach „miano" nie uległo żadnej zmianie.

W rezultacie możemy stwierdzić:

1. Nie można z wielkości „miana" względnie kształtu krzywej krzepnięcia wnioskować bądź o czystości, bądź o stopniu zanieczyszczenia danego łoju innym.

2. Zarówno atmosfera powietrza, jak i gazu obojętnego (CO_2) nie wpływa na podwyższenie, względnie obniżenie „miana" łoju.

3. Wielokrotne roztapianie a następnie krzepnięcie kwasów tłuszczowych nie powoduje żadnych zmian w „mianie" łoju.

RÉSUMÉ.

1. Il est impossible de déterminer la pureté d'une graisse solide ou le degré de son impureté, causée par une autre graisse solide, au moyen de la détermination du „titre", ou de la forme de courbe de congélation, ou même par la détermination de toutes les constantes physiques et chimiques.

2. Le „titre" de la graisse solide ne changait en rien, les acides gras étant ou n'étant pas exposés précédemment à l'action de l'air, même à mesure qu'on répétait les déterminations.

Odpowiedź pp. inż. E. Hirszfeldowej i inż. A. Riedlowi.

Nasz artykuł w sprawie miana tłuszczów był sprawozdaniem tymczasowem, co zresztą głosił nagłówek. Omówiony był temat i przewidziane były metoda oraz kierunek pracy na zasadzie szeregu prób wstępnych; zostało przytem stwierdzone, że zagadnienie w naszem ujęciu nadaje się do obszerniejszego i głębszego badania.

Wyników cyfrowych ani uwag co do wartości doraźnej tej pracy nie podawaliśmy wówczas żadnych.

W tej chwili badanie nasze zostało doprowadzone mniejwięcej do połowy; możliwe, że na jesieni będzie ukończone i wówczas skierujemy je do druku.

Odkładając wszelką polemikę na ten temat, jako dziś przedwczesną, do czasu późniejszego, nie możemy tylko ukryć zdziwienia, że autorzy uważali, za możliwe sprawdzać próby, zawarte w naszym artykule wstępnym, jak również — wszczynać publiczną o nich dyskujsę, że nie zaczekali do ukończenia i ogłoszenia przez nas pracy, względnie — że nie porozumieli się z nami. Gdyby jeden z tych warunków był dochowany, wątpliwości pp. inż. H. i inż. R. upadłyby samorzutnie.

Warszawa, w maju 1932 r.

Zakład technologji chemicznej środków leczniczych Uniw. Warsz. Kierownik prof. inż. Adam Koss

Réponse à Mme E. Hirszfeldowa, ingénieur et à Mr. l'ingénieur A. Riedel.

Notre article à propos du titre des graisses était un compte rendu provisoire, ainsi du reste que l'indiquait son en-tête. Le sujet était discuté et la méthode ainsi que la direction du travail déjà prévus sur la base d'une série d'épreuves préliminaires: il a été par là confirmé, que le problème, ainsi que nous le traitons, mérite un examen plus ample et plus profond.

Nous n'avons donné alors ni les résultats chiffrés, ni les remarques sur la valeur immédiate de ce travail.

Pour le moment, nos recherches en sont plus ou moins à leur première moitié; il est possible qu'en automne elles soient terminées et alors imprimées.

Remettant à plus tard toute polémique à ce sujet, comme étant aujourd'hui prématurée, nous ne pouvons pourtant cacher l'étonnement qui nous a été causé par les auteurs qui se sont cru autorisés, de vérifier les épreuves contenues dans notre article d'introduction, et d'engager à leur sujet une discussion publique, qu'ils n'ont pas attendu pour cela que nous ayons terminé et publié notre travail, qu'au moins ils ne se soient pas entendus avec nous. Si l'une de ces conditions avait été observée, les doutes de Mme H. et de Mr. R., ingénieurs, se seraient dissipés d'eux-mêmes.

Varsovie, mai 1933.

Instytut de Technologie Chimique des agents thérapeutiques de l'Université de Varsovie.
Directeur: Prof. ingénieur Adam Koss.

O przemianach termicznych etylenu i jego udziale w aromatyzacji ropy naftowej

Transformations thermiques de l'éthylène et sa part dans l'aromatisation des huiles de pétrole

Dr inż. Józef DUBOIS

Nadeszło 22 maja 1933

Wstęp

Praca niniejsza stanowi dorobek Zakładu Technologji Ogólnej Organicznej Politechniki Warszawskiej. Nosi ona pozornie charakter pracy teoretycznej, w rzeczywistości jednak posiada podkład i cele czysto technologiczne i organicznie związana jest z cyklem badań wykonanych i wykonywanych pod kierownictwem prof. K. Smoleńskiego.

Chcąc zdać sobie jasno sprawę z celów, do jakich zmierzaliśmy w niniejszej pracy, należy je uzasadnić nie tyle literaturą dotyczącą przemian termicznych etylenu, ile historją prac prof. Smoleńskiego. Opis literatury i możliwie szerokie jej ujęcie podane jest w pracy doktorskiej autora: „O termicznych przemianach etylenu". W danym referacie wyszczególnimy tylko, w miarę potrzeby, najważniejsze momenty, a opis oprzemy na badaniach, wykonywanych w Zakł. Techn. Og. Organicznej.

Poczynając od 1920 roku prof. K. Smoleński rozpoczął prace, dążące do „uaromatyzowania" polskiej ropy naftowej, względnie jej dystylatów. Jeszcze w czasie pobytu w Rosji, podczas wojny europejskiej, uczony ten opracowywał technologiczne metody zastosowania pirogenacji ropy naftowej, w celu otrzymywania węglowodorów aromatycznych, głównie benzenu i toluenu. Kwestja aromatyzacji ropy stała się dla Rosji podczas wojny światowej sprawą palącą, gdyż odczuwano już wtedy brak węglowodorów aromatycznych. Prace i dążenia K. Smoleńskiego zostały w 1915 r. uwieńczone powodzeniem i dzięki jego inicjatywie powstała w Baku fabryka pirogenacji ropy naftowej. Od chwili powrotu do kraju, K. Smoleński badał przemiany pirogenetyczne różnych rodzajów ropy naftowej polskiej, uważając, że chociażby ze względów obrony państwowej Polska powinna posiadać możliwości uniezależnienia się od przemysłu węgla kamiennego, który, jak wiadomo, znajduje się na pograniczu kraju. Wrazie potrzeby kraj nasz może się znaleźć w obliczu braku węglowodorów aromatycznych, niezbędnych do wyrobu materjałów wybuchowych, środków lekarskich i t. p., a wtedy ropa naftowa stać się powinna surowcem zastępującym smołę węglową.

Dokładne i systematyczne badania uczonego technologa dowiodły niezbicie, że ropa polska, a również jej dystylaty dobrze nadają się do otrzymywania drogą pirogenacji węglowodorów aromatycznych. Poddając pirogenacji ropę naftową, lub jej frakcję — olej gazowy, w temp. optymalnej 700° otrzymano średnio ze 100 *kg* surowca: benzenu 8 *kg*, toluenu 3 *kg*, ksylenów 1 *kg*. Również ze 100 *kg* ropy uzyskiwało się w powyższej temperaturze około 60 m^3 gazu olejowego o zawartości średnio 23% węglowodorów nienasyconych; węglowodory nienasycone składały się w przeważającej ilości z etylenu. Przeliczając na 100 *kg* surowej ropy naftowej otrzymamy 12 m^3 czystego etylenu, co odpowiada 15% wagowym danego gazu. Etylen więc jest jednym z głównych produktów rozkładu ropy.

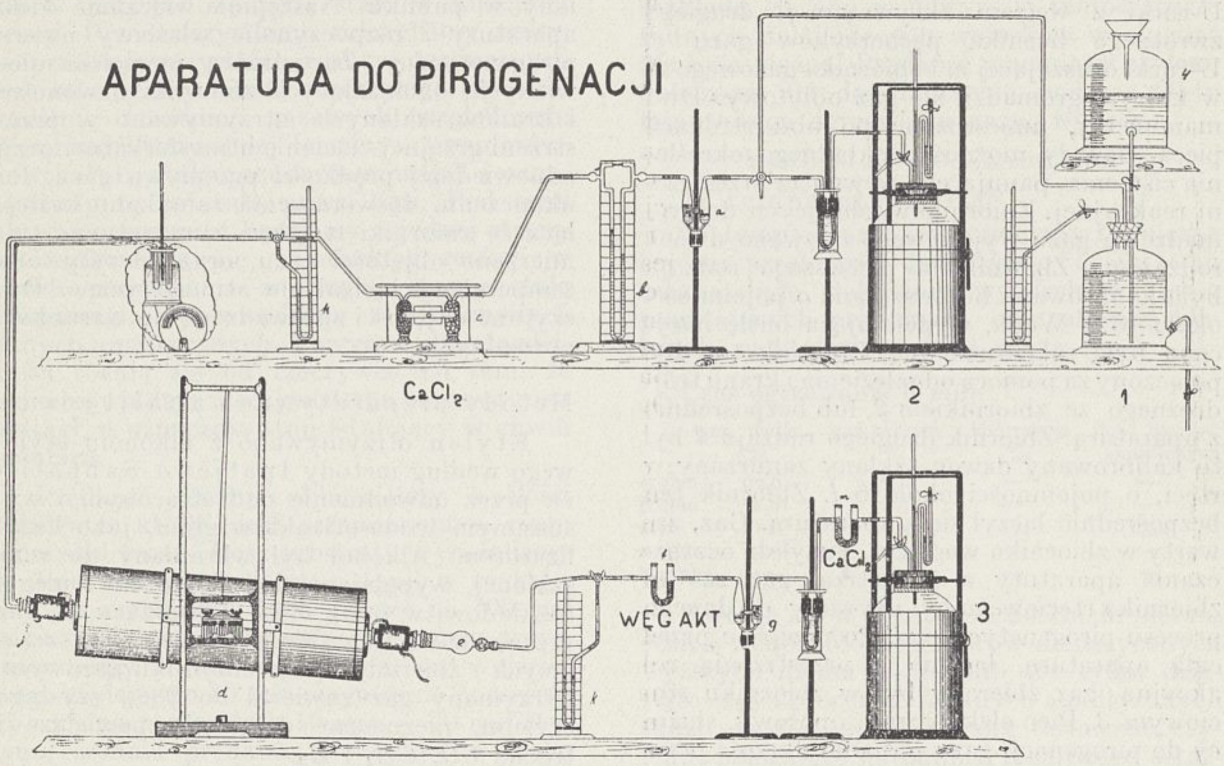
W toku swych dalszych badań prof. K. Smoleński nie przypisuje etylenowi znacznego udziału w aromatyzacji ropy, zaznacza jednak, że etylen może się stać również materjałem wyjściowym do otrzymywania węglowodorów aromatycznych, lecz jedynie pośrednio, przechodząc przez fazę acetylenową. Główny udział w aromatyzacji ropy przyjmują, według zdania K. Smoleńskiego, węglowodory o pierścieniu aromatycznym, względnie polimetylenowym. Etylen zaś, jako produkt podatny do wielu syntez organicznych, może się stać cennym surowcem tembardziej, że jest on podczas pirogenacji raczej produktem ubocznym. Bardzo ważną okolicznością z punktu widzenia technologicznego wyzyskania etylenu, zawartego w gazie olejowym, jest to, że etylen znajduje się tam w znacznem stężeniu. Wrazie potrzeby można łatwo z gazu olejowego otrzymać etylen 90 — 95% przez skroplenie i rektyfikację składników, względnie przez absorbcję olejem chłonnym, lub adsorbcję zapomocą węgla aktywnego. Usunięcie etylenu z gazu olejowego nie pogorszyłoby znacznie jakości gazu, wpłynęłoby raczej głównie na zmniejszenie jego ilości. Więc, gdy otrzymamy ze 100 *kg* ropy naftowej 60 m^3 gazu olejowego o cieple spalania ok. 9000 Kal/m^3, to, po całkowitem usunięciu etylenu, otrzymamy 48 m^3 gazu o cieple spalania 7000 Kal/m^3. Gaz ten w zupełności nadawałby się do wzbogacania gazów ubogich.

Z badań i rozważań K. Smoleńskiego wyłoniła się wyraźnie ideja zużytkowania etylenu dla celów przemysłowych. Zużytkowa-

nie etylenu mogłoby być przeprowadzone bądź to na drodze syntez chemicznych, bądź też przemian pirogenetycznych. W odpowiedzi na zagadnienie, dotyczące zastosowania etylenu zawartego w gazie olejowym do syntez organicznych, K. Smoleński wykonał szereg prac, opartych głównie na chlorowaniu i bromowaniu etylenu. Do badań był stosowany nie etylen czysty, lecz rozcieńczony w gazie olejowym. Otrzymano z bardzo dobrą wydajnością dwuchloroetan, chlorohydrynę etylenową, przez zmydlenie tej ostatniej — tlenek etylenowy i chlorek winylu. Produkty powyższe posiadają wielką wartość, jako półprodukty do otrzymywania związków wybuchowych i trujących. Tlenek etylenu nitruje się, dając nitroglikol; glikol nitrowany również tworzy nitroglikol. Nitroglikol zaś, jako materjał wybuchowy, w niczem nie ustępuje nitroglicerynie. Z nitroglikolu wytworzyć można dynamity i prochy bezdymne, w zupełności zastępujące nitroglicerynowe. Chlorohydryna etylenowa, jako taka, znajduje zastosowanie do różnych syntez organicznych i jako rozpuszczalnik. Działając na chlorohydrynę siarczkiem sodu otrzymujemy dwuhydroksydwuetylosiarczek, który pod wpływem *HCl* (lub PCl_5) tworzy dwuchlorodwuetylosiarczek (Yperyt).

Etylen służyć również może jako surowiec do otrzymywania syntetycznego alkoholu, przez początkowe przyłączenie cząsteczki kwasu siarkowego i przez dalszą hydrolizę powstałego kwasu etylosiarkowego. Wobec tego jednak, że otrzymywanie na tej drodze alkoholu etylowego nie posiada dla Polski większego znaczenia, K. Smoleński powyższego zagadnienia prawie nie opracowuje.

W Zakł. Techn. Og. Org. wykonano szereg prac, zmierzających do wyzyskania etylenu na drodze przemian termicznych. Początkowo wykonywane były badania nad rozkładem etylenu na wodór i sadze w 750 i 1000°, z katalizatorami i bez tych ostatnich. Wykonane zostały również badania, mające na celu upłynnienie etylenu przez ogrzewanie go w autoklawie pod ciśnieniem, dochodzącem do kilkuset atmosfer i w temperaturach do 400—450°. Otrzymano wtedy benzyny i cleje z dobrą wydajnością, czyli syntetyczne paliwo z etylenu. Z prac, wykonanych nad termicznym rozkładem etylenu w ok. 750° pod ciśnieniem atmosferycznem wynikało, że znaczna ilość etylenu (do ok. 45% wagowo) ulega upłynnieniu. Obliczenia kazały przypuszczać, że powstająca ciecz oleista nosi charakter aromatyczny. Powyższe więc pomiary narzucały przypuszczenie, że w aromatyzacji ropy etylen może odgrywać rolę nie poślednią. Powyższe zagadnienie stało się bodźcem do wykonania obszernej i systematycznej pracy. W pracy tej starano się w miarę możności odpowiedzieć na szereg nasuwających się zagadnień w związku z aromatyzacją etylenu, i z szybkością jego rozkładu w różnych warunkach doświadczalnych. Zba-



Rys 1

dano również ustosunkowywanie się poszczególnych składników w fazie gazowej, oraz zbadano, jaki wpływ na skład gazu pirogenacyjnego wywierają różne warunki doświadczalne i rozcieńczanie wyjściowego etylenu wodorem, metanem, etanem i azotem.

Aparatura.

Aparatura, w której wykonywano doświadczenia, przedstawiona jest na rysunku. Składała się ona ze zbiorników, w których był gromadzony gaz użyty do doświadczenia, *1* i *2*, zwrotnego licznika pęcherzyków gazu *a*, fleometru *b*, naczyń osuszających gaz *c*, pieca oporowego — rurowego *d*, łapacza smoły *e*, U-rurki z węglem aktywnym *f*, drugiego zwrotnego licznika pęcherzyków gazu *g*, U-rurki osuszającej *m* i zbiornika gazowego *3*, w którym gromadził się gaz odlotowy. Dwa manometry, umieszczone po obu stronach pieca, dawały możność dokładnego określania ciśnienia, panującego wewnątrz przestrzeni reakcyjnej. Zbiorników, służących do gromadzenia gazu wyjściowego używano dwóch rodzajów. Zbiornikiem pierwszego rodzaju była kalibrowana butla szklana o pojemności około 13 *l*. Woda, wypełniająca butlę nasycona była solą kuchenną. Zbiornik ten był połączony za pomocą odgałęzienia i kranu trójdrożnego ze zbiornikiem *2*, lub bezpośrednio z aparaturą. Zbiornik drugiego rodzaju *2* był to kalibrowany dzwon szklany zanurzony w rtęci, o pojemności około 6 *l*. Zbiornik ten bezpośrednio łączył się z aparaturą. Gaz, zawarty w zbiorniku wodnym, służył do oczyszczania aparatury z powietrza, gaz zaś ze zbiornika rtęciowego był używany do danego procesu pirogenetycznego. Po przejściu przez całą aparaturę, łącznie z przestrzenią reakcyjną, gaz zbierany był w zbiorniku rtęciowym *3*. Piec elektryczny, oporowy, służący do pirogenacji gazu posiadał długość przestrzeni grzejnej 60 *cm*. Rura porcelanowa, wkładana do pieca, miała średnicę 3 *cm* i długość 1 *m*, wystawała więc z obu stron pieca po 20 *cm*. Nachylenie pieca, a tem samem rury reakcyjnej, do poziomu wynosiło 7° 40' i było ściśle utrzymywane podczas całej pracy. Nachylenie dawało możność skraplającym się węglowodorom spływać do znajdującego się za piecem łapacza.

Wykonywanie doświadczeń.

Etylen czysty, lub też w mieszaninie z innemi gazami, był początkowo wprowadzany do zbiornika *1* i pozostawał, w celu dokładnego wymieszania, przez całą noc w zbiorniku. Przed rozpoczęciem doświadczenia wykonywano próbę na szczelność aparatury. Po sprawdzeniu szczelności, łączono zbiornik *1* z *2* i do tego ostatniego wprowadzano powyżej 5 *l* gazu. Gaz pozostały w zbiorniku 1 był przepuszczany przez aparaturę w celu usunięcia z niej powietrza i ostatecznie spalany był w palniku. Czynność powyższa trwała ok. 2 *godz*. Następnie przepływ gazu zmniejszało się znacznie i wyłączało prąd elektryczny do pieca oporowego, pobierało próbki ze zbiornika *2* i ustalało żądaną prędkość przepływu gazu. Po uzyskaniu w przestrzeni grzejnej stosownej temperatury, włączało się do aparatury zbiornik *2* i jeszcze przez 1 *godz* przepuszczało gaz czysty, co miało na celu wypełnienie części aparatury, pomiędzy rurą grzejną i zbiornikiem *3*, gazem odlotowym o składzie, odpowiadającym warunkom doświadczenia. Gaz dotychczas stale był spalany w palniku. Następnie włączano *3* do aparatury i rozpoczynano właściwy proces pirogenetyczny. Za pomocą pierścieni ołowianych, obciążających zbiorniki dzwonowe i kranów szklanych, utrzymywano w przestrzeni grzejnej ciśnienie atmosferyczne, przy odpowiedniej prędkości przepływu gazu. Po ukończeniu doświadczenia zamykano krany, łączące zbiorniki rtęciowe z aparaturą i odmierzano objętości gazu, oraz odczytywano temperatury i ciśnienie atmosferyczne. Odczytane objętości sprowadzano do warunków normalnych.

Metody preparatywne i analityczne.

Etylen otrzymywano z alkoholu etylowego według metody Ipatjewa-Sabbatiera przez odwodnienie nad strąconym i wysuszonym wodorotlenkiem glinu, jako katalizatorem. Alkohol był wkraplany do rury szklanej, wypełnionej katalizatorem i ulegał rozkładowi w temp. 360°. Tworzący się gaz przechodził przez szereg płóczek oczyszczających i zbierany był w zbiorniku gazowym. Otrzymany gaz zawierał do 98% czystego etylenu, nieznaczne domieszki powietrza i trochę CO, CH_4 i H_2.

Metan pobierano z butli stalowej. Zawierał on ok. 2% powietrza. W celu usunięcia tlenu był on przepuszczany przez ogrzaną do około 500° rurę szklaną, wypełnioną zredukowaną miedzią. Gaz był następnie oczyszczany w płóczce z roztworem KOH.

Wodór otrzymywano w aparacie Kippa przez działanie chemicznie czystym cynkiem na chemicznie czysty kwas siarkowy.

Etan otrzymywano metodą uwodornienia etylenu wodorem wobec katalizatora — czerni platynowej w ok. 180°. Otrzymywany gaz, po oczyszczeniu, zawierał ok. 91% czystego etanu.

Azot pobierano z butli stalowej. Resztki tlenu usuwano przez przepuszczanie gazu nad zredukowaną miedzią w temp. około 500°. Całkowitą analizę gazu, używanego do pirogenacji i uzyskanego, wykonywano w precyzyjnej aparaturze Ubbelohde-Otta.

W osobno pobranej próbce oznaczano acetylen metodą Willstättera i Maschmana. Zawartość w gazie wyższych homologów etylenu (propylen, butylen) oznaczano sumarycznie metodą Tropscha i Philippowicha przez absorbcję 87% roztworem kwasu siarkowego. Gęstość gazu oznaczano w aparacie Kahlego nad rtęcią. Oznaczenia ciepła spalania gazu wykonywano w kalorymetrze ,,Union''.

Doświadczenia i wyniki.

Nim przejdziemy do wykonanych badań, musimy wyjaśnić niektóre pojęcia i nazwy, które spotykać się będą stale w niniejszej pracy. Przedewszystkiem założyliśmy zgóry, że przebieg wszystkich reakcyj termicznych jest odwracalny. Stałą równowagi Kp obliczaliśmy z ciśnień gazowych względnych. Wprowadziliśmy dalej terminy: ,,pseudorównowaga'' i ,,stała pseudorównowagi'' i oznaczaliśmy tę ostatnią przez Kps. Pod temi nazwami rozumieć będziemy z jednej strony ustosunkowanie się składników reakcji w chwili pomiaru, a z drugiej strony stałą równowagi, wyprowadzoną z otrzymanych danych analitycznych. Powyższe pseudowielkości różnią się od rzeczywistych tem, że nie odpowiadają rzeczywistemu stanowi równowagi, a oznaczają stan istniejący w chwili pomiaru.

Prędkość reakcji obliczaliśmy z ilości substratu, który uległ przemianom w ciągu jednostki czasu. Ilość substratu wyrażaliśmy w ilości cm^3 gazu, który wstąpił w reakcję; ilość ta przeliczana była zawsze na 100 cm^3 gazu wyjściowego. Za jednostkę czasu przyjmowaliśmy 1 *min*. N.p. ze 100 cm^3 wyjściowego etylenu po 10 *min* reagowania pozostało 75 cm^3, po następnych 10 *min* — 70 cm^3 etylenu; średnia prędkość przemiany w ciągu 10 *min* wynosi: $V_1 = 25 : 10 = 2{,}5$ cm^3/min, a w ciągu dalszych 10 *min*: $V_2 = 5 : 10 = 0{,}5$ cm^3/min. Obecnie przechodzimy do opisu wykonanych doświadczeń.

W temperaturze 500°.

Przemiany termiczne etylenu zachodziły niezmiernie powoli. Trudno było nawet wyodrębnić ilościowo produkty, tworzące się kosztem rozkładającego się etylenu. Doświadczenia czyniono przy 6 i 20-to minutowem ogrzewaniu gazu w przestrzeni grzejnej:

6 *min* ogrzewania:

	gaz wyjściowy	gaz otrzymany
etylen	97,0%	96,7%
metan	0,8%	1,0%
wodór	0,6%	0,4%
reszta (CO,O_2,N_2)	1,6%	1,9%

20 *min* ogrzewania:

	gaz wyjściowy	gaz otrzymany
etylen	97,8%	94,4%
metan	1,0%	1,4%
wodór	0,3%	0,4%
etan	—	0,5%
węglowodory nienasycone wyższe	—	2,4%
reszta (CO,O_2,N_2)	0,9%	0,9%

Z danych analiytcznych sądzić można że podczas pirogenacji w 500° zachodzi polimeryzacja cząsteczek etylenu i tworzenie się wyższych węglowodorów nienasyconych. Częściowo również zachodzi rozkład i dalsze uwodornienie cząsteczki etylenu, w wyniku czego powstaje etan. Wobec bardzo powolnego rozkładu etylenu w powyższej temperaturze żadnych dalej idących wniosków wyciągnąć nie było można. Prędkość przemiany etylenu obliczona dla doświadczenia podczas 20-to minutowego ogrzewania gazu, wynosi:

$$V = 3{,}5 : 20 = 0{,}175\ cm^3/min.$$

W temperaturze 600°.

W temperaturze tej przemiany termiczne etylenu przebiegają dość szybko i dzięki temu można było dokładnie wyodrębnić szereg powstających produktów, oraz określić kierunek, w którym rozkład zdąża.

Czas ogrzewania 6 *min*.

	gaz. wyjśc. %	gaz otrzym. %	kontrakcja %	ilość węglow skroplonych
etylen	93,6	71,4	—	—
metan	1,9	10,1	—	—
etan	—	10,5	17	23,4
wodór	3,9	6,5	—	—
acetylen	—	0,06	—	—

Tworzą się w znacznych ilościach: metan, etan i wodór. Węglowodorów nienasyconych wyższych niema wcale, lub też tylko dziesiąte części procentu. Z danych analitycznych sądzić można, że przemiany termiczne etylenu, polegające na polimeryzacji tego ostatniego do wyższych węglowodorów nienasyconych, maleją znacznie, lub też zanikają całkowicie. Obecność metanu w produktach gazowych wskazuje na głębszy rozkład cząsteczki etylenu, połączony z rozerwaniem podwójnego wiązania i dalszem uwodornieniem rozerwanych cząsteczek. W wyniku dalekoidącego odwodornienia etylenu powstaje acetylen, który wykryliśmy w gazie odlotowym. W produktach gazowych nie stwierdzono obecności wyższych węglowodorów nienasyconych. Wykryto obecność węglowodorów aromatycznych (w łapaczu wydzielały się płatki naftalenu). Średnia wartość prędkości przemiany wynosi:

$$V = 32 : 6 = 5{,}4\ cm^3/min.$$

W temperaturze 700°.

W powyższej temperaturze dokonano szeregu doświadczeń z etylenem: przy zmiennym

czasie nagrzewania, pod zmniejszonem ciśnieniem cząstkowem, w mieszaninie z wodorem, metanem i etanem.

Etylen czysty.

Wyniki pirogenacyj.

czas ogrzew. w minutach	etylen	metan	etan	wodór	kon-trakcja	węglowod. skropl. + sadze
1) 1,5 *min*						
gaz wyjśc.	94,2%	0,8%	—	2,9%	—	—
,, otrzym.	20,7%	45,3%	8,0%	21,8%	18%	45,0%
2) 6 *min*						
gaz wyjśc.	96,1%	2,2%	—	0,5%		
,, otrzym.	19,9%	52,6%	8,2%	17,0%	15%	47,7%
3) 18 *min*						
gaz wyjśc.	96,8%	1,7%	—	0,6%		
,, otrzym.	17,6%	57,9%	9,5%	12,8%	17%	47,5%
4) 5 *godz*						
gaz wyjśc.	96,0%	2,7%	—	0,2%		
,, otrzym.	10,4%	74,4%	3,6%	9,1%	nie oznacz.	

W miarę zwiększania czasu przebywania gazu w przestrzeni grzejnej, w gazie odlotowym wzrasta stale procentowa zawartość metanu, maleje zaś etanu i wodoru. Węglowodorów nienasyconych wyższych niema wcale. Acetylen oznaczono w ilości 0,08%. Z gazem odlotowym uchodzą brunatne pary skraplających się w łapaczu węglowodorów. W rurze reakcyjnej tworzą się mniejsze lub większe ilości sadzy i lśniących blaszek węgla.

Kierunek przemian termicznych w 700⁰ wskazuje na coraz bardziej głęboki rozkład cząsteczki etylenu, ostatecznie aż do wodoru i węgla. Obliczony teoretycznie średni skład cząsteczki produktów skroplonych wykazuje, że charakter zebranej cieczy był wybitnie aromatyczny. Obliczenia stałych równowag (względnie pseudorównowag) wykazały, że jedynie w wypadku reakcji: etylen + wodór ⟶ ⟶ etan daje się zauważyć jakoby dojście do stanu równowagi rzeczywistej. Do tej reakcji jeszcze powrócimy w przyszłości.

Następnie wykonano kilka doświadczeń nad przemianami termicznemi etylenu w 700^0 pod zmniejszonem ciśnieniem cząstkowem. W tym celu etylen był rozcieńczany azotem w stosunku 1 : 5. Czas ogrzewania wynosił 6 *min*.

	etylen	metan	etan	wodór	azot	kon-trakcja	węglow. skropl.
gaz wyjść.	17,0%	0,6%	—	—	82,2%		
,, otrzym.	9,8%	5,3%	—	1,2%	83,5%	0,0%	10,6%

Porównując powyższe doświadczenia z doświadczeniami z czystym etylenem (pod atmosferycznem ciśnieniem) stwierdzamy, że rozkład etylenu pod zmniejszonem ciśnieniem parcjalnem jest znacznie powolniejszy; tworzący się podczas reakcji etan jest bardziej stały w obecnych warunkach doświadczalnych.

Etylen rozcieńczony wodorem.

Rozcieńczenia etylenu wodorem stosowano różne, a mianowicie: 1 : 1, 1 : 2 i 1 : 5. Czas ogrzewania wynosił zawsze 6 *min*. Wyniki doświadczeń i analiz gazowych.

etylen: wodór	etylen	metan	etan	wodór	kon-trakcja	węglowod. skropl.
1) 1 : 1						
gaz wyjś.	49,2%	1,4%	—	48,7%		
,, otrzym	.16,2%	38,0%	12,2%	31,7%	20%	40,6%
2) 1 : 2						
gaz wyjś.	31,6%	1,2%	—	66,5%		
,, otrzym.	10,7%	28,3%	13,3%	46,2%	22%	31,7%
3) 1 : 5						
gaz wyjś.	16,1%	0,6%	—	82,6%		
,, otrzym.	4,7%	10,7%	7,1%	75,1%	12%	30,2%

acetylenu oznaczono ok. 0,03%

Obliczając ze stężeń składników gazowych stałe pseudorównowag chemicznych, stwierdzić się daje hamujący wpływ atmosfery wodorowej na rozkład etylenu. Wszystkie reakcje, za wyjątkiem etylen + wodór⟶ ⟶ etan, są coraz bardziej hamowane w miarę wzrostu stężenia wodoru w gazie wyjściowym. Ze stężeń składników w gazie odlotowym i ze zmian objętości gazu podczas pirogenacji można obliczyć ilości składników gazowych, które utworzyły się ze 100 cm^3 wyjściowego etylenu. Stwierdzono zjawisko charakterystyczne, mianowicie, że nie zależnie od rozcieńczenia wodorem zawsze jednakowa ilość etylenu, około 75%, ulega przemianom, zaś około 25% pozostaje we wszystkich doświadczeniach niezmienione.

Stale, wraz z rozcieńczeniem wodorowem, wzrasta ilość etanu, ilość metanu nie ulega widocznym zmianom. Stwierdzono również, że ilość wodoru, który wstępuje w reakcję, posiada swe maksymum; maksymum dane wynosi około 1 *mola* wodoru na 1 *mol* wyjściowego etylenu. Dalej ustalono, że wmiarę rozcieńczania etylenu wodorem maleje ilość powstających węglowodorów oleistych (zawsze w przeliczeniu na 100 cm^3 wyjściowego etylenu) i należy się spodziewać, że przy jeszcze większem rozcieńczeniu węglowodory oleiste tworzyć się nie będą wcale.

Etylen rozcieńczony metanem.

Doświadczenia wykonane przy rozcieńczaniu etylenu metanem nic konkretnego nie dały. Należy przypuszczać, że metan w warunkach doświadczalnych zachowuje się jak gaz obojętny, podobnie jak i azot.

We wszystkich doświadczeniach w 700^0 z etylenem czystym, czy też rozcieńczonym azotem, wodorem lub metanem, stwierdzić się dało, że reakcja etylen + wodór ⟶ etan zdąża do stanu równowagi rzeczywistej. W celu zupełnego upewnienia się pod tym względem wykonano szereg procesów termicznych z etanem czystym, potem w mieszaninie etanu z wodorem, metanem, azotem i etylenem. We wszystkich wypadkach stwierdzono ustalającą się równowagę. Otrzymane wartości dla Kps wykazują wielką

zgodność i wobec tego twierdzić możemy, że dla powyższej reakcji osiągnęliśmy stan równowagi rzeczywistej. Stała Kp wynosi około 5. Wielkość ta zgadza się w zupełności z otrzymaną z doświadczeń Peaka i Durgana. Według teoretycznych obliczeń ze wzoru Nernsta otrzymaliśmy Kp = 1,02; wartość powyższa odbiega od otrzymanej doświadczalnie, jest jednak tego samego rzędu

Obliczamy obecnie prędkości przemiany etylenu czystego w zależności od czasu ogrzewania:

po pierwszych 1,5 *min* ogrzewania $V_1 = 53,2$ *cm³/min*
po następnych 4,5 ,, ,, $V_2 = 0,6$,,
,, 12 ,, ,, $V_3 = 0,2$,,

W doświadczeniach przy 6-cio minutowem ogrzewaniu szybkość (przeciętna) V' = 13,8 cm^3/min.

Proces przemiany przebiega najszybciej w ciągu pierwszych 1,5 *min* ogrzewania. Dalej prędkość znacznie maleje.

Wpływ wodoru przy 6-cio minutowem ogrzewaniu:

etylen + wodór = 1 : 1 $V_4 = 12,5$ cm^3/min
,, ,, = 1 : 2 $V_5 = 12,5$,,
,, ,, = 1 : 5 $V_6 = 12,6$,,

Wpływ metanu (6 *min* ogrzewania):

tylen + metan = 1 : 1 $V_7 = 9,5$ cm^3/min

Wpływ rozcieńczenia azotem (6 *min* ogrzewania):

etylen + azot = 1 : 5 $V_8 = 6,8$ cm^3/min

Widzimy, że rozcieńczenie etylenu wodorem wpływa na powolniejszy rozkład tego ostatniego, jednak w niezbyt wielkim stopniu. Widoczny się staje wpływ zmniejszonego ciśnienia cząstkowego. W ostatnim wypadku przemiana maleje dwukrotnie. Charakterystycznem jest, że prędkość przemiany etylenu nie zależy od stopnia rozcieńczenia wodorem.

Badanie składu i ilości węglowodorów oleistych, które powstają podczas przemian termicznych etylenu w 700°.

W pierwszem doświadczeniu, trwającem bez przerwy przez 77 *godz* przepuszczano czysty (ok. 95%) etylen przez rurę porcelanową, przyczem gaz przebywał przez 6 *min* w przestrzeni grzejnej. Ciężka smoła ściekała do specjalnego odbieralnika i była co pewien czas odpuszczana bez przerywania procesu, zaś gaz oczyszczony przepływał dalej przez dwa naczynia Dewara, z których pierwsze oziębiane było do ok. 0°, a drugie do —40, —60°. W naczyniach Dewara węglowodory łatwo skraplające się ulegały skropleniu lub nawet zestaleniu. Gaz odlotowy przechodził następnie przez wieżyczkę, wypełnioną szklanemi kulkami, zraszaną odczynnikiem Ilosvaya w celu usunięcia acetylenu i ostatecznie — przez płóczkę Tiszczenki wypełnioną bromem w celu zaabsorbowania węglowodorów nienasyconych. Do pierwszego doświadczenia użyto 102,5 *l* (w warunkach normalnych) etylenu. Otrzymano po pirogenacji:

smoły w łapaczu	26,4% wagowo
cieczy w nacz. Dewara . .	10,3% ,,
węgla w rurze	3,2% ,,

licząc na gaz użyty do pirogenacji. Wobec tego, że straty w przewodach i naczyniach aparatury prawdopodobnie wynosiły ok. 5 — 10%, produktów więc stałych i ciekłych otrzymano około 45 — 50% wagowo, licząc na gaz wyjściowy, zaś produktów gazowych 50 — 55%'

Stwierdzono, że ciecz zebrana w naczyniach Dewara jest prawie czystym benzenem. Smołę zebraną w łapaczu poddano rozdystylowaniu i z poszczególnych frakcyj wyodrębniono szereg składników w chemicznie czystym stanie, zidentyfikowano je na punkt topilwości, wykonano szereg charakterystycznych reakcyj, oznaczono stosunek węgla do wodoru (spalania organiczne), oraz z wyodrębnionych produktów otrzymano charakterystyczne pochodne. Z zebranej smoły wyodrębniono benzen, toluen, ksyleny, naftalen i antracen. W gazie odlotowym wykryto butadien, który został zaabsorbowany w postaci czteroboromobutadienu. Naogół smoła i ciecz zebrana w naczyniach Dewara nosiły charakter wybitnie aromatyczny.

Dystylacja smoły i cieczy z naczyń Dewara:

a) benzenu surowego	38,09%
b) frakcji toluenowej	2,34%
c) ,, ksylenowej	2,29%
d) ,, naftalenowej	22,48%
e) ,, antracenowej	10,05%
f) ,, pak i straty	24,71%

Widzimy, że największą część zebranych produktów ciekłych stanowi benzen surowy, który, sądząc z refrakcji, jest o bardzo wysokiej czystości.

Wykonano następnie podobne doświadczenie, stosując zwiększoną szybkość przepływu etylenu przez rurę reakcyjną. Etylen w przestrzeni grzejnej przebywał 1,5 *min*. Otrzymano wyniki zbliżone do poprzedniej pirogenacji.

Bilans pirogenacji.

smoły w łapaczu	20,9%
cieczy w nacz. Dewara	11,2%
węgla	10,3%
razem	42,4%

Uzyskane produkty ciekłe nosiły również charakter wybitnie aromatyczny.

Dystylacja cieczy:

a) benzenu surowego	43,6%
b) frakcji toluenowej	0,65%
c) ,, ksylenowej	2,15%
d) ,, naftalenowej	25,05%
e) pak i straty	28,6%

W porównaniu z poprzednią pirogenacją, obecnie stwierdzamy w zebranej cieczy znacznie większą zawartość procentową benzenu i frakcji naftalenowej. Antracenu nie wykryto.

W temperaturze 1000° i 1250°.

Wyniki pirogenacyj przy 6-cio minutowem ogrzewaniu:

	etylen	metan	etan	wodór	zwiększenie objętości	węgiel
1000°						
gaz wyjśc.	98,8%	0,3%	—	0,4%		
,, otrzym.	1,2%	38,8%	—	57,5%	37%	62%
1250°						
gaz wyjśc.	94,9%	1,0%	—	3,2%		
,, otrzym.	0,2%	3,6%	—	93,8%	91%	86,6%
	acetylenu 0,01%					

Stwierdzamy, że rozkład etylenu w powyższych temperaturach przebiega bardzo szybko. Tworzenia się węglowodorów oleistych nie zauważono. Przemiany termiczne zdążają głównie w kierunku rwania się cząsteczki etylenu aż do wodoru i węgla. Z produktów ubocznych powstaje głównie metan.

W temperaturze 1000° i 1200° stwierdzono stan równowagi rzeczywiszej dla reakcji etylen + wodór ⇄ metan. Kp w 1000° wyniósł 38,5 w 1250° — 1,2, co zgodne jest z obliczeniami teoretycznemi ze wzoru Nernsta.

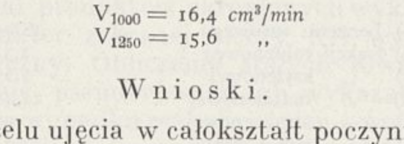
Prędkości przemian termicznych etylenu w 1000° i 1250°.

$$V_{1000} = 16{,}4\ cm^3/min$$
$$V_{1250} = 15{,}6\ ,,$$

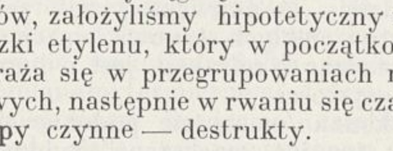
Wnioski.

W celu ujęcia w całokształt poczynionych spostrzeżeń i wyciągnięcia z nich szeregu wniosków, założyliśmy hipotetyczny rozkład cząsteczki etylenu, który w początkowej fazie wyraża się w przegrupowaniach międzyatomowych, następnie w rwaniu się cząsteczki na grupy czynne — destrukty.

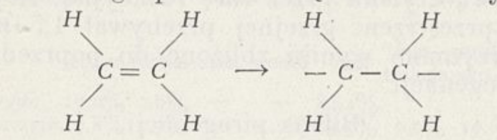
1. Przegrupowanie wiązań atomowych:



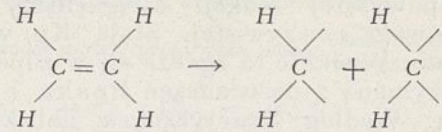
2. Przesunięcie się wodoru:



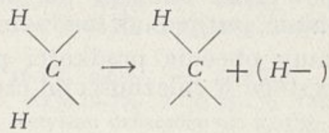
3. Odrywanie się wodoru:



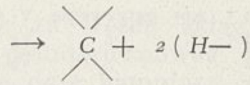
4. Rozerwanie podwójnego wiązania:



5. Dalsze odrywanie się atomów wdoru:



6.



Powyższe destrukty są jedynie przejściowemi fazami przemiany pirogenetycznej; ulegają one, w zależności od temperatury ośrodka, ciśnienia i katalizatorów tym lub innym połączeniom, w wyniku których tworzą się różne produkty rozkładu. Z poczynionych badań doświadczalnych i założeń teoretycznych możemy dojść do następujących wniosków:

W temperaturach niższych (500°) tworzyć się będą przeważnie destrukty 1) i 2). Destrukty powyższe stać się mogą źródłem wyższych węglowodorów nienasyconych; ulegając uwodornieniu tworzyć będą etan. Z destruktu 2 powstawać mogą węglowodory hydroaromatyczne. Wyprowadzone ze wzoru Nernsta stałe równowag chemicznych dla przemian:

etylen ⟶ propylen
etylen ⟶ cykloheksan
etylen + wodór ⟶ etan

wskazują na to, że w niskich temperaturach przewaga leży po stronie propylenu, cykloheksanu i etanu. Cykloheksan w wyniku odwodornienia tworzyć będzie benzen. Stała Kp wyprowadzona dla przemiany: cykloheksan ⇄ wodór + benzen wskazuje, że w ok. 500° równowaga praktycznie leży całkowicie po stronie benzenu.

W naszych badaniach nie mogliśmy potwierdzić założeń teoretycznych, gdyż prędkość przemiany etylenu w 500° zachodzi bardzo powoli. W 500°, przypuścić należy, że tworzenie się destruktów 1 i 2 zachodzi z trudnością i powyższe destrukty przyjmują w pirogenacji tylko nieznaczny udział. Tworzące się destrukty 3) mogą się stać źródłem butadienu, ten zaś ostatni, ulegając cyklizacji daje węglowodory hydroaromatyczne. Węglowodory hydroaromatyczne, wybitnie niestałe w 600°, ulegają odwodornieniu i tworzą węglowodory aromatyczne. Obecność metanu w produktach gazowych wskazuje na głębszy rozkład cząsteczki etylenu, połączony z rozerwaniem podwójnego wiązania i utworzenia destruktów 4). Wobec stwier-

dzenia obecności acetylenu w gazie odlotowym należy przypuścić powstawanie destruktów 5). Teoretyczne obliczenia równowag chemicznych dla szeregu reakcyj znacznie odbiegają od znalezionych doświadczalnie pseudorównowag. Zauważamy w pewnych przypadkach zgodność założeń teoretycznych z wynikami doświadczalnemi. Nie stwierdzamy mianowicie w produktach gazowych pirogenacji węglowodorów wyższych nienasyconych.

W 700° przemiany termiczne przebiegają dostatecznie szybko. Zgodnie z teoretycznie wyprowadzonemi stałemi równowag chemicznych nie należy się spodziewać istnienia w produktach pirogenacji węglowodorów wyższych nienasyconych i węglowodorów hydroaromatycznych.

Również, w porównaniu do poprzedniej pirogenacji, maleć powinna ilość tworzącego się etanu. Doświadczenia wykazują, że przemiany etylenu w 700° przebiegają w kierunku rwania się podwójnego wiązania i odwodorniania powstałych destruktów. Powstawać więc będą destrukty 4, 5 i 6 i ostatecznie wolny węgiel i wodór.

Destrukty 4 tworzyć mogą węglowodory aromatyczne, przechodząc pośrednio przez fazę węglowodorów hydroaromatycznych. Również, uwodarniając się, dają metan. Destrukty 5 ulegając polimeryzacji tworzą acetylen, również węglowodory aromatyczne. Destrukty 6 w wyniku ostatecznym są źródłem węgla i wodoru. W 700°, jak stwierdzono, dość łatwo ustala się równowaga pomiędzy etylenem i wodorem, a etanem. Inne pseudorównowagi odbiegają znacznie od obliczonych teoretycznie i wykazują, że od stanu równowagi rzeczywistej jesteśmy jeszcze bardzo oddaleni.

W 1000° i 1250° rozkład etylenu zachodzi gwałtownie. W produktach nie znajdujemy zupełnie etanu; etylenu są tylko dziesiąte części procentu; węglowodorów oleistych niema i rozkład zachodzi głównie do węgla i wodoru i metanu, który też ulega dalszemu rozerwaniu. Na podstawie naszej hipotezy wnioskować możemy, że następuje szybkie rwanie się destruktów włącznie do destruktu 6. Wobec znacznie zwiększonej prędkości rozkładu w kierunku $CH_2 \longrightarrow CH \longrightarrow C$, nie mają możności tworzyć się produkty uboczne, pochodne któregokolwiek z powyższych destruktów. Twierdzenie to ma wartość, naturalnie, w warunkach naszych doświadczeń, czyli przy 6-cio minutowem czasie przebywania gazu w przestrzeni grzejnej. Przy zmniejszonem okresie ogrzewania można nie dopuścić do ostatecznego rozerwania się destruktów. Wiele prac obecnej doby dowodzi, że można przy bardzo szybkim przepływie gazu (małym czasie ogrzewania) zatrzymać się na destrukcie CH i w wyniku przemiany termicznej otrzymać acetylen i węglowodory aromatyczne. Obecność w gazie odlotowym w 1000° ok. 40%, a nawet w 1250° około 4% metanu wydaje się dość dziwną, nie jest jednakże sprzeczną z naszą hipotezą. Ze stopniowo odwodarniających się destruktów, (w danym wypadku z destruktów CH_3 lub CH_2), częściowo utworzył się metan, ten zaś jest wybitnie odporny na wpływ wysokich temperatur i wymaga dłuższego czasu do dojścia do stanu równowagi: metan $\rightleftarrows$ węgiel + wodór.

W miarę postępu doświadczeń praca niniejsza przeszła znacznie ramy, które jej początkowo zostały zakreślone. Głównym założeniem prac było oznaczenie szybkości przemiany etylenu oraz zbadanie, jaki udział przyjmuje etylen w tworzeniu węglowodorów aromatycznych. w temperaturze 700°, gdyż temperatura ta została uznana przez K. Smoleńskiego za najbardziej odpowiednią do przemian termicznych ropy naftowej.

Doświadczenia nasze dają pozytywną odpowiedź na zagadnienie dotyczące aromatyzacji etylenu. Udział etylenu w aromatyzacji ropy staje się bezsprzecznym, gdyż powstający podczas pirogenacji etylen, jako prdukt rozkładu węglowodorów tłuszczowych i nienasyconych, ulega przemianom termicznym w kierunku tworzenia się węglowodorów aromatycznych. Można przypuścić, że powstające podczas pirogenacji ropy naftowej węglowodory aromatyczne są pochodne dwóch typów węglowodorów: węglowodorów hydroaromatycznych i tłuszczowych. Pierwsze podczas przemian termicznych ulegają odwodornieniu, drugie tworzą etylen, zaś ten ostatni również daje węglowodory aromatyczne. Możnaby więc zrobić założenie, że i etylen i węglowodory nasycone, a możliwie i ropa naftowa powinny się podczas pirogenacji zachowywać jednakowo. I oto, sięgnąwszy do prac prof. Smoleńskiego, znajdujemy potwierdzenie danego przypuszczenia. Więc pirogenacja oleju gazowego, cykloheksanu i etylenu w 700° przy ok. 1 minutowem ogrzewaniu gazu w rurze grzejnej dają zgodne wyniki co do ilości otrzymanej smoły i gazu. Gęstość otrzymanej smoły we wszystkich trzech wypadkach wynosi około 1,1, skład gazu jest również prawie że jednakowy.

Dalsze wnioski dotyczyć będą procentowej zawartości etylenu w gazie pirogenacyjnym, otrzymanym w 700°. Zwróciwszy się do stężeń gazowych podczas pirogenacji etylenu czystego, następnie w mieszaninie z metanem a nawet z wodorem (w stosunku 1 : 1), również etanu czystego i ropy naftowej (z prac prof. Smoleńskiego) stwierdzamy, że procentowa zawartość etylenu wynosi zawsze

około 20%. Jest to praktycznie najbardziej stała zawartość etylenu w gazie i przy dłuższym czasie ogrzewania maleje bardzo powoli. Można uczynić założenie, że etylen w 20% stężeniu nie nadaje się praktycznie do upłynniania i wobec tego musiałby być uprzednio stężony, aby się stać surowcem do otrzymywania węglówodorów aromatycznych. Na zakończenie zwrócimy się jeszcze do przemian termicznych etylenu w temperaturach niskich (400° — 500°). Jak już było podano, przemiany termiczne etylenu w 500° przy atmosferycznem ciśnieniu przebiegają nadzwyczaj powoli. Z założeń teoretycznych wynika, że w danych temperaturach dla reakcji etylen ⟶ cykloheksan równowaga leży po stronie cykloheksanu, czyli ogólnie — węglowodorów hydroaromatycznych. Dla reakcyj odwodornienia i polimeryzacji:

cykloheksan ⟶ benzen + wodór
etylen ⟶ benzen + wodór

równowaga leży praktycznie całkowicie po stronie węglowodorów aromatycznych. Należy więc sądzić, że zastosowanie wysokich ciśnień i stosownych katalizatorów powinno być bodźcem do otrzymania z etylenu w niskich temperaturach węglowodorów hydroaromatycznych. Szereg badaczy, a głównie Ipatjew i K. Smoleński rozwiązują doskonale powyższe zagadnienie. Uczeni ci wykrywają w produktach upłynnienia etylenu znaczne ilości węglowodorów hydroaromatycznych. K. Smoleński stosując wodorotlenek glinu jako katalizator otrzymuje bezpośrednio z alkoholu etylowego znaczne wydajności węglowodorów aromatycznych. Prace K. Smoleńskiego nie pozostawiają żadnej wątpliwości, że węglowodory aromatyczne utworzyły się w około 400° z etylenu, który to powstał przez rozkład etylenowy alkoholu.

W świetle wielu prac rola etylenu nabiera szczególnego znaczenia. Jako produkt termicznego rozkładu szeregu małowartościowych węglowodorów tłuszczowych, stać się on może źródłem cennych węglowodorów aromatycznych, a w stanie wolnym, gazowym, jest produktem wyjściowym do wielu syntez organicznych.

Streszczenie.

1. Oznaczone zostały prędkości przemiany etylenu w różnych temperaturach przy 6-cio minutowem ogrzewaniu gazu:

500°	0,175 cm^3/min	1
600°	5,4 „	30,9
700°	13,8 „	78,9
1000°	16,4 „	93,7
1250°	16,6 „	94,9

czyli w granicach od 500° do 1250° prędkość wzrasta 95-ciokrotnie.

2. Najwyższą wartość osiąga prędkość przemiany (w temp. 700°) w ciągu pierwszych 1,5 *min*, dalej coraz bardziej maleje

w ciągu pierwszych	1,5 *min*	53,2 cm^3/min
„ następn.	4,5 „	0,6 „
„ „	12,0 „	0,2 „

3. Zmniejszone ciśnienie cząstkowe znakomicie zmniejsza prędkość przemiany etylenu w 700°, przy 6 *min* ogrzewaniu, prędkość przemiany wynosi 6,8 cm^3/min.

3. Przy rozcieńczeniu etylenu wodorem, w 700°, przy 6 *min* ogrzewania prędkość przemiany wynosi:

etylen + wodór	V
1 : 1	12,5 cm^3/min
1 : 2	12,5 „
1 : 5	12,6 „

prędkość ta nie ulega widocznym zmianom przy różnych rozcieńczeniach.

4. Rozcieńczenie etylenu metanem również wpływa na zmniejszenie prędkości przemiany (w porównaniu do pirogenacji czystego etylenu). Możliwe jednak jest, że w powyższym wypadku wywiera wpływ nie atmosfera metanowa, lecz zmniejszenie ciśnienia cząstkowego etylenu.

5. Zbadano stałą równowagi chemicznej dla reakcji: etylen + wodór ⇄ metan w 1000° i 1250°, oraz stałą równowagi dla reakcji: etylen + wodór ⇄ etan w 700°.

6. Zbadano wpływ rozcieńczenia etylenu wodorem, azotem i metanem na ilość powstających w 700° węglowodorów oleistych. Przy rozcieńczaniu etylenu wodorem ilość tworzących się produktów oleistych stopniowo maleje:

	węglowod. oleistych
etylen czysty	47%
etylen + wodór = 1 : 1	40%
„ 1 : 2	32%
„ 1 : 5	30%

7. Podczas priogenacji etylenu w temp. 700° przy 1,5 i 6 *min* ogrzewaniu gazu tworzą się wyłącznie węglowodory aromatyczne o nieznacznej tylko domieszce węglowodorów nienasyconych. Z zebranej smoły wyodrębniono: benzen, toluen, ksyleny, naftalen i antracen.

Powyższe doświadczenia wykazały niezbicie, że etylen stać się może źródłem węglowodorów aromatycznych.

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Es wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten des Aethylens in verschiedenen Temperaturen ermittelt:

in	500^0	0,175 cm^3/Min	1
	600^0	5,4 ,,	30,9
	700^0	13,8 ,,	78,9
	1000^0	16,4 ,,	93,7
	1250^0	16,6 ,,	94,9

Auf Grund dessen wurde festgestellt, dass in den Temperaturgrenzen von 500^0 — 1250^0 die Geschwindigkeit 95 mal wächst.

2. Es wurde beobachtet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei 700^0 ihr Maximum in den ersten 1,5 Minuten erlangt, später immer kleiner wird:

in den ersten	1,5 *Min*	53,2 cm^3/Min
in den darauffolgenden	4,5 *Min*	0,6 cm^3/Min
in den darauffolgenden	12,0 *Min*	0,2 cm^3/Min.

3. Eine Partialdruckerniedrigung (Verdünnung von Aethylen mit Stickstoff) verringert die Reaktionsgeschwindigkeit des Aethylens ganz bedeutend. Bei 6 Minuten langem Erwärmen von reinem Aethylen bei 700^0 wurde erhalten: $V = 13,8\ cm^3/Min$, bei fünffach mit Stickstoff verdünntem Aethylen: $V = 6,8\ cm^3/Min$; die Geschwindigkeit fällt hier auf die Hälfte herab.

4. Bei Verdünnung des Aethylens mit Wasserstoff (in 700^0) wird die Reaktionsgeschwindigkeit des Aethylens kleiner im Vergleich zu der Pyrogenisation des reinen Aethylens, ändert sich aber nicht mehr sichtbar bei verschiedenen Verdünnungen:

Zeit des Erwärmens 6 Minuten.

		Reaktionsgeschwindligkeit
Reines Aethylen		13,8 cm^3/Min
Aethylen + Wasserstoff =	1 : 1	12,5 ,,
,, ,,	1 : 2	12,5 ,,
,, ,,	1 : 5	12,6 ,,

5. Die Verdünnung von Aethylen mit Methan zeigt keinerlei chemischen Einfluss des letzteren, bei 700^0 wirkt Methan eher als neutrales Gas. Wird Aethylen mit Methan im Verhältniss 1 : 1 verdünnt, so beträgt die errechnete Geschwindigkeit in 700^0 bei 6-minutigem Erwärmen des Gases 9,5 cm^3/Min.

6. Es wurden die Gleichgewichtkonstanten für die Reaktionen: Aethylen + Wasserstoff $\rightleftarrows$ Methan in 1000^0 und 1250) und Aetylen + Wasserstoff $\rightleftarrows$ Aethan in 700^0 ermittelt.

7. Die beim 1,5—6 minutenlangem Erwärmen von reinem Aethylen bei 700^0 entstehenden öligen Produkte wurden gesammelt und genau untersucht. Es wurden in chemisch reinem Zustande abgeschieden: Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin und Antrazen. Der gesammelte Teer bestand fast ausschliesslich aus aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einer ganz unbedeutenden Beimengung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Wiadomości bieżące.

Nouvelle du jour.

XV Zjazd Gazowników i Wodociągowców Polskich, pod protektoratem Pana Prezydenta Rzplitej I. Mościckiego odbył się w Gdyni w dniach 29 — 30.VI i 1 — 2.VII b. r., gromadząc przedstawicieli przemysłu, nauki oraz świata gazowniczego i wodociągowego. Przewodniczył obradom p. Dyr. Wł. Rabczewski. Jako gospodarze wystąpili przedstawiciele Komisarjatu Rządu, Zakładu Wod. i Kanal. oraz Gazowni miejscowej — na czele z p. V-Komisarzem Inż. Wł. Szaniawskim, p. Dyr. Inż. M. Michalskim i p. Dyr. I. Wieleżyńskim.

Referaty ekonomiczne treści ogólnej wygłaszano przeważnie na plenum, a pozatem sekcja gazownicza i wodociągowa pracowały równolegle. W sekcji gazowniczej wygłoszono następujące prace:

Bartla Ivan — *Wpływ kryzysu na ekonomiczny rozwój przemysłu gazown. w Jugosławji,*

Dubois — *Zastosowanie pieców I. Pietersa w gazownictwie,*

Komunikat Instytutu Gazowego we Lwowie — *Grzejnik płynowy opalany wewnętrznie,* i *Instalacje na gaz wysokoprężny,*

Havelka Miłosław *Kvordinace nákupnich cen uhli pro plynárny,*

Jedlicka Karol — *O wpływie kryzysu gospodarczego na gazownictwo,* — *O bezpečnosti bezrodých plynojemu,*

Klimaczak Br. — *Stosowanie gazu mieszanego a rentowność gazowni,*

Krzyżkiewicz J. — *Zastosowanie generatora na gaz wodny w gazowniach,*

Malecki J. — *Sprawozdanie o studjach w Ameryce,* i *najdłuższy gazociąg na świecie: Texax — Chicago,*

Mogilnicki M. — *Gazol jako paliwo,*

Pisula J. — *Poziome piece małe komorowe w gnieźnieńskiej gazowni miejskiej,*

Popławski W. i Kalinowski B. — *Krótki komunikat, dotyczący badania węgli gazowniczych, przerobionych w gazowni warszawskiej,*

Rzepecki S. — *Gazownia dla produkcji gazu gazolowo-powietrznego,*

Seifert M. — *Konieczność uwzględnienia zasady taryf gazowni i elektrowni komunalnych a kryzys,*

Staszkiewicz T. — *Spostrzeżenia z ruchu gazowni w Gdyni,*

Sulimirski St. — *Aktualne zagadnienia gazownictwa a przemysł gazu ziemnego,*

Wieleżyński I. — *Gazownia w Gdyni,*

Żardecki K. — *Projekt gazyfikacji miasta Lwowa zapomocą gazu ziemnego.*

W sekcji wodociągowej wygłoszono prace:

Michalski M. — *Wodociągi i kanalizacja m. Gdyni,*

Nowakowski K. — *Urządzenie filtracyjne wodociągów w Maczkach w ruchu i kontroli,*

Piotrowski I. — *Wpływ kryzysu ekonomicznego na zużycie wody w miastach polskich,* oraz *chlorowanie wody na podstawie praktyki wodociągów warszawskich,*

Pomorski J. — *Drogi do potanienia domowych urządzeń wodociągowo-kanalizacyjnych w szczególności w związku z budową tanich domów,*

Rabczewski Wł. — *Wpływ kryzysu ekonomicznego na stan i rozwój istniejących wodociągów i kanalizacyj miast polskich,*

Rudolf Z. i Kowalczyk T. — *Rys porównawczy nowoczesnych metod usuwania śmieci,*

Skoraszewski Wł. — *Kryzys ekonomiczny a inwestycje wodociągowo-kanalizacyjne,*

Werstadt K. — *O wpływie kryzysu gospodarczego na wodociągowstwo w Czechosłowacji,*

Wojciechowski J. — *Zwiększanie się zaległości w opłatach wodociągowych i kanalizacyjnych oraz zwalczanie tego zjawiska*,

Wojnarowicz St. — *Organizacja biurowa przedsiębiorstwa wodociągów i kanalizacji*.

(Referaty, powyżej podane, będą drukowane w czasopiśmie Gaz i Woda). *inż. Jan Krzyżkiewicz.*

Obrady Zjazdu odbywały się we wspaniałym Gmachu Szkoły Morskiej, tam też urządzono wystawę Gaz i Woda. Wśród eksponatów Zjazdu zwracały uwagę urządzenia Instytutu Gazowego we Lwowie do wykorzystania gazu ziemnego i gazolu, — szkice f. „Małopolska" do nawęglania gazów eteryną oraz przyrządy gazowe domowe fabryki Herzfeld i Victorius. Komunalne Zakłady Wodociągowe podały wykresy statystyczne i próby produktów wytwarzanych. Uczestnicy Zjazdu zwiedzili małą, ale planowo urządzoną gazownię miejską, pracującą na dwugaz nawęglany gazolem, — nowoczesne instalacje wodociągowe i kanalizacyjne, przerabiające ścieki na gaz i nawóz — systemem fermentacji Imhoffa, — oraz port gdyński i jego nowoczesne urządzenia.

Podczas Zjazdu odbyły się Walne Zgromadzenia Zrzeszenia Gazowników i Wodociągowców Polskich, Związku Gospodarczego Gazowni i Zakł. Wodoc. oraz Posiedzenie Zarządu Związku Zrzeszeń Słowiańskich.

Liczni przedstawiciele Czechosłowacji i Jugosławji podkreślali konieczność ścisłej współpracy narodów słowiańskich i wykorzystania jedynego portu słowiańskiego na Bałtyku.

Książki i czasopisma nadesłane do Redakcji.

Livres et journaux envoyés à la rédaction.

Stanisław Sliwiński, *Zużycie energji mechanicznej w cukrowniach.* Warszawa 1933. Nakł. Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce, str. VIII + 230, 8^0.

Jest to drugie znacznie rozszerzone wydanie broszury: „Pomiary zużycia energji mechanicznej w cukrowniach" z przed 18-tu lat. Autor, który jest jednym z projektodawców i budowniczych pierwszej całkowicie zelektryfikowanej cukrowni w Smile, zetknął się z zagadnieniem poboru mocy przez poszczególne urządzenia cukrownicze, podane niejednokrotnie w podręcznikach i kalendarzach technicznych bardzo błędnie, postanowił więc wykonać szereg pomiarów dla ustalenia potrzebnych mu danych. Zbiorem tych pomiarów i ich analizą jest niniejsze dzieło. Autor podaje znaczenie pomiarów, sposób ich wykonania, daje opis maszyn używanych w cukrownictwie, jak również i opis przyrządów pomiarowych. Przechodząc przez wszystkie stacje przerobowe, podaje przy każdej dane z pomiarów przeprowadzonych w różnych cukrowniach, a zatem i różnych warunkach pracy, przeprowadzając jednocześnie bardzo szczegółową analizę wyników pomiarów.

Bogate w materjał liczbowy są rozdziały o pompach wirowych, wodnych i sokowych, próżniowych i sprężarkach. Szczegołową analizę warunków technologicznych pracy przeprowadził autor dla krajalnic. Przy przeglądzie wirowni podany jest przegląd motorów, ich zalety i wady w zastosowaniu do napędu wirówek. Przegląd ten kończy się analizą zużycia mocy przez całą cukrownię, jak również stosunku poboru mocy do przerobu. Wniosek z tego: że sprawność urządzeń mechanicznych w cukrowniach nie jest wysoka.

Dzieło to bogate w materjał doświadczalny i fachową analizę jest jedyną pracą w tym zakresie w naszej literaturze, stanowi świetny wzór i poradnik badań nad zużyciem energji, zachęcić może niejednego inżyniera ruchu do przeprowadzenia podobnych badań w swoim warsztacie pracy, co w konsekwencji doprowadzić może do usprawnienia i zmniejszenia zużycia energji mechanicznej. Książka ta winna znaleźć się w ręku każdego inżyniera ruchu nietylko cukrownika, ale i konstruktora aparatów dla cukrowni *J. Kl.*

Dr. H. Ruebenbauer i inż. L. Szczepański. *Wino Polskie.* Lwów, 1933. Odb. z Czasop. Tow. Aptekarskiego, str. 14.

Autorzy podają opis i rozbiór wina produkowanego w okręgu Zaleszczyckim. We wstępie historycznym — z natury rzeczy bardzo pobieżnym — autorzy podają niektóre miejscowości, gdzie w wiekach ubiegłych hodowano wino w Polsce. Nie znalazłem Winnogóry w Wielkopolsce gdzie istniały winnice jeszcze w czasach rozbiorów.

Przegląd Fabryczny. Rok. I, zesz. 3 — 4. Warszawa, Zielna 45. Szerzy hasło: Bezpieczeństwo przedewszystkiem.

Liczba wypadków przy pracy w Polsce ,wzrasta ostatnio w zastraszający sposób. Rok rocznie ginie u nas ok. tysiąca ludzi pracy, ulega poważniejszym wypadkom ok. 20 tysięcy, a lżejszym około 80 tysięcy. A społeczeństwo pozostaje bierne i nie widać żadnego poważniejszego odruchu, żadnej energiczniejszej samoobrony nawet w zastępach najbardziej zainteresowanych. W szeregach klasy pracującej, składającej tę bolesną i bezużyteczną daninę krwi.

Z działalności na polu zwalczania wypadków przy pracy godnem uwagi jest czasopismo p. t. „Przegląd Fabryczny", które na polu profilaktyki bezpieczeństwa pracy rozwija ruchliwą pracę. Ukazał się właśnie 3/4 numer tego czasopisma o obszernej treści z której można zauważyć jak wielką bolączką są wypadki przy pracy dla państwa i społeczeństwa. (Redakcja, Warszawa, Zielna 45).

Z artykułów zasługujących na uwagę zauważamy, że działalność zapobiegania wypadkom powinna być ujęta w określone ramy, którego najniższą komórką organizacyjną winien być komitet bezpieczeństwa fabryki, w którego skład wchodziłby z ramienia przedsiębiorstwa inżynier bezpieczeństwa wzgl. inni inżynierowie lub majstrzy, a z ramienia pracowników członkowie rad załogowych, delegowani przez radę.

Obojętność z jaką traktujemy dotychczas sprawę życia i zdrowia ludzkiego, należy zastąpić gorączkową walką z wypadkami. Dlatego też powołane do życia czasopismo powinno znaleźć zainteresowanie sfer przemysłowych, które na wypadkach przy pracy, traci, rocznie przeszło 150 miljonów złotych.

Ideą czasopisma jest poruszenie sfer zainteresowanych do zaciętej walki z wypadkami przy pracy. Niechaj ta walka nie będzie tylko udziałem skromnej garstki inspektorów pracy, ale niechaj stanie się dążeniem celowem i świadomem całego społeczeństwa. *W.*

DRUKARNIA TECHNICZNA, SPÓŁKA AKCYJNA, WARSZAWA, ULICA CZACKIEGO 3-5, TELEFON 614-67